Série U
N° d'ordre :
75

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

PAR

Alfred SPACK
LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR-CHIMISTE

1re THÈSE. — NOUVELLE CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE L'EAU, LES NITRATES, LES CHLORURES, ET LES SULFATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Juillet 1930 devant la Commission d'examen.

MM. E. CORNEC ..... *Président.*
R. ROMANN ..... } *Examinateurs.*
M. FAILLEBIN .... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

Série U
N° d'ordre :
75

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

PAR

Alfred SPACK
LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR-CHIMISTE

1re THÈSE. — NOUVELLE CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE L'EAU, LES NITRATES, LES CHLORURES, ET LES SULFATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Juillet 1930 devant la Commission d'examen.

MM. E. CORNEC ..... *Président.*
R. ROMANN ..... } *Examinateurs.*
M. FAILLEBIN .... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen ..... E. ROTHE, Professeur de Physique du Globe.

Doyens honoraires. E. BATAILLON, P. TH. MULLER.

Professeurs honoraires..... H. VILLAT, GIGNOUX, FRÉCHET.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Professeurs.....

G. VALIRON	Analyse supérieure.
P. WEISS.....	Physique générale.
H. OLLIVIER.....	Physique générale.
L. HACKSPILL....	Chimie minérale.
H. GAULT.....	Chimie organique.
E. TOPSENT.....	Zoologie et Anatomie comparée.
C. HOUARD	Botanique.
E. TERROINE.....	Physiologie générale.
J. DE LAPPARENT	Pétrographie.
E. CHATTON	Biologie générale.
R. THIRY.....	Mécanique.
G. CERF.....	Calcul différentiel et intégral.
G. DUBOIS.....	Géologie et Paléontologie.
G. RIBAUD.....	Physique expérimentale.
P. FLAMANT.....	Mathématiques générales.
E. CORNEC.....	Chimie générale
P. DE BEAUCHAMP.	Biologie générale.
L. BOUNOURE....	Zoologie.
G. FOEX.....	Physique générale.
H. CHERMEZON...	Botanique.
G. REMPP.....	Physique du Globe.
R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie.
N.....	Astronomie.
N.....	Physique biologique.

Chargés de cours et Maîtres de conférences.....

G. FRIEDEL.....	Minéralogie.
J. LAGARDE.....	Botanique.
CH. STAEHLING...	Chimie appliquée.
J. LACOSTE.....	Physique du Globe.
G. HUGEL.....	Chimie du Pétrole.
H. WEISS.....	Physico-Chimie du Pétrole.
H. MILLOUX.....	Mathématiques.
A. ROUSSEL.....	Mathématiques générales.
P. SOLEILLET....	Physique mathématique
M. FAILLEBIN....	Chimie appliquée.
G. MIGNONAC....	Chimie organique.

Secrétaire ..... G. CUVIER

A MES PARENTS

A Monsieur Eugène CORNEC

NOUVELLE CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE L'EAU, LES NITRATES, LES CHLORURES ET LES SULFATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM

Par Alfred SPACK

Le présent mémoire fait suite à celui de E. Cornec et H. Krombach qui a été publié dans les *Annales de Chimie* en 1929 (1).

L'étude des équilibres entre l'eau, les nitrates, les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium est l'étude d'un système d'ordre cinq ; elle implique la connaissance des systèmes d'ordre moins élevé, cinq quaternaires, neuf ternaires, six binaires, compris dans le système quinaire.

Chrétien (2) a étudié d'une manière complète le système quaternaire formé par l'eau, le nitrate, le chlorure et le sulfate de sodium ainsi que les systèmes ternaires et binaires correspondants. Cornec et Hering (3) ont fait un travail analogue pour les sels de potassium. Cornec et Krombach (1) ont effectué des mesures, de 0° à 100°, sur le quaternaire : eau-nitrate-chlorure-sodium-potassium ; et ils ont étudié, mais seulement de 90° à 50°, le quaternaire : eau-nitrate-sulfate-sodium-potassium. Les équilibres entre l'eau, les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium sont connus par les travaux de Meyerhoffer et Saunders (4), de D'Ans (5) et de Blasdale (6).

Enfin le système quinaire proprement dit a été étudié par Cornec et Krombach à la température de 75° (1).

Nous étudierons dans une première partie le système quaternaire formé par l'eau, les nitrates et les sulfates de sodium et de potassium pour les températures comprises entre 50° et 0°.

Dans la seconde partie nous étudierons, en nous appuyant sur nos résultats expérimentaux et sur ceux des études citées plus haut, les équilibres dans le système quinaire depuis 90° jusqu'à 0°.

Le présent travail a été effectué entièrement à la Faculté des Sciences de Strasbourg dans le laboratoire du professeur Eugène Cornec.

Je suis heureux d'exprimer ici à ce maître dévoué l'affectueuse reconnaissance que je lui porte pour la grande bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner. Je garderai un souvenir ineffaçable des années vécues auprès de lui et de ses collaborateurs parmi lesquels Krombach a droit à une mention particulière.

PREMIÈRE PARTIE

LES ÉQUILIBRES ENTRE L'EAU, LES NITRATES ET LES SULFATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM DE 50° A 0°

Les équilibres dans le système quaternaire formé par l'eau et les deux couples réciproques : nitrate de sodium-sulfate de potassium et nitrate de potassium-sulfate de sodium, ont été étudiés par Hamid (7) à deux températures : 90° et 25°. L'étude systématique des équilibres a été commencée par Cornec et Krombach et les résultats obtenus pour l'intervalle de température 90°-50° ont été exposés récemment (1).

Rappelons qu'aux températures comprises entre 90° et 74°, il intervient cinq phases solides : les quatre sels simples : NO^3Na, NO^3K, SO^4Na^2, SO^4K^2 et un sulfate double de sodium et de potassium, la glasérite, de formule SO^4Na^2, $3SO^4K^2$. Au-dessous de 74°, il intervient un sixième sel, le sulfate-nitrate de sodium, la darapskite, de formule SO^4Na^2, NO^3Na, H^2O.

Rappelons également que la composition d'une solution de ce système peut toujours se mettre sous la forme :

$$x(NO^3)^2 + (1 - x)SO^4 + yNa^2 + (1 - y)K^2 + zH^2O$$

et, en faisant abstraction de l'eau, être représentée par un point de la surface d'un carré de côté égal à l'unité ; les sommets correspondent alors aux quatre sels simples.

Equilibres à 50°. — Les résultats obtenus à 50° sont représentés par la figure 1. (Les valeurs numériques ne sont pas reproduites). La surface du carré est divisée, par des lignes en traits pleins, en six domaines notés : NO^3Na, NO^3K,

SO^4K^2, S_0, D et G. Le symbole S_0 correspond au sulfate de sodium anhydre ou thénardite, D à la darapskite et G à la glasérite.

Les lignes, au nombre de neuf, qui séparent deux domaines, représentent les solutions saturées de deux sels ; les domaines étant notés, on voit immédiatement la nature des sels à saturation pour chacune de ces lignes.

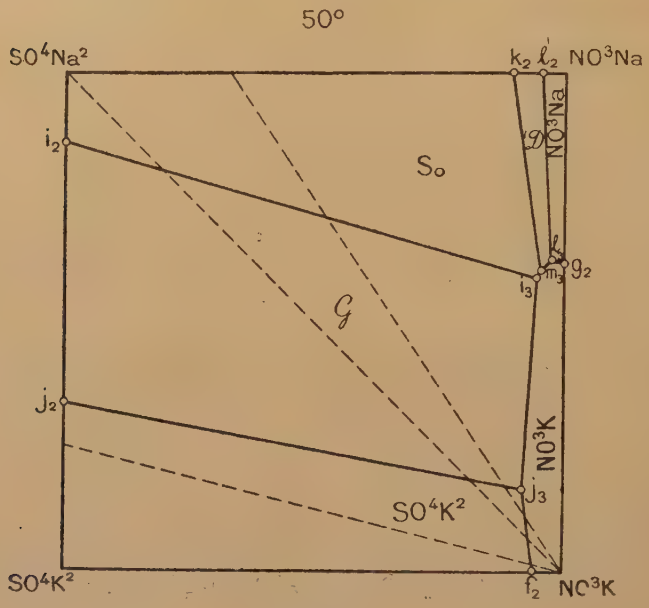

Fig. 1.

Les points l_3, m_3, i_3, j_3 représentent quatre solutions saturées de trois sels :

l_3	NO^3Na	+ NO^3K	+ darapskite
m_3	NO^3K	+ SO^4Na^2	+ darapskite ,
i_3	NO^3K	+ SO^4Na^2	+ glasérite
j_3	NO^3K	+ SO^4K^2	+ glasérite

(L'indice indique toujours le nombre de sels à saturation).

On a tracé sur le diagramme trois droites en traits interrompus, issues du sommet nitrate de potassium ; l'une aboutit au sommet sulfate de sodium, l'autre en un point qui divise le côté SO^4K^2-SO^4Na^2 dans le rapport 1 à 3, et la dernière en un point qui divise le côté SO^4Na^2-NO^3Na dans le rapport 1 à 2. Ces deux points représentent la glasérite et la darapskite dont les formules sont, d'après les conventions que le diagramme carré implique :

$$SO^4Na^2,\ 3SO^4K^2 \text{ et } (NO^3Na)^2,\ 2SO^4Na^2,\ 2H^2O.$$

Le carré est ainsi divisé, par les droites en traits interrompus, en quatre triangles dont les sommets correspondent aux sels qui saturent les solutions l_3, m_3, i_3, j_3. On voit que seul le point l_3 est situé à l'intérieur du triangle qui lui correspond (triangle : nitrate de sodium, nitrate de potassium, darapskite). Seule la solution l_3 est congruente.

De 50° à 44°. — A chaque température on peut faire correspondre un diagramme carré. Lorsque la température s'abaisse au-dessous de 50°, on voit le diagramme se déformer progressivement, il reste d'abord du type représenté figure 1, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune modification au point de vue de la coexistence des diverses phases ; les mêmes symboles conservent le même sens.

Au cours des déformations les points i_3 et m_3 se rapprochent progressivement et ils se réunissent à la température de 44° en un point qui représente une solution saturée des quatre sels :

$$NO^3K + SO^4Na^2 + \text{glasérite} + \text{darapskite}.$$

La température de 44° et la composition de la solution correspondante ont été déterminées graphiquement d'une manière qui sera indiquée dans la suite.

Rappelons qu'il existe un autre point de quatre sels à 60°. ($NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2$ + darapskite).

De 44° à 32°4. — Dès que la température s'abaisse au-des-

sous de 44°, il apparaît deux nouvelles solutions saturées de trois sels :

n_3 . . NO^3K + darapskite + glasérite
p_3 . . SO^4Na^2 + darapskite + glasérite

Les mesures ont été faites à 40° et à 35°. La figure 2 représente le diagramme de 35°.

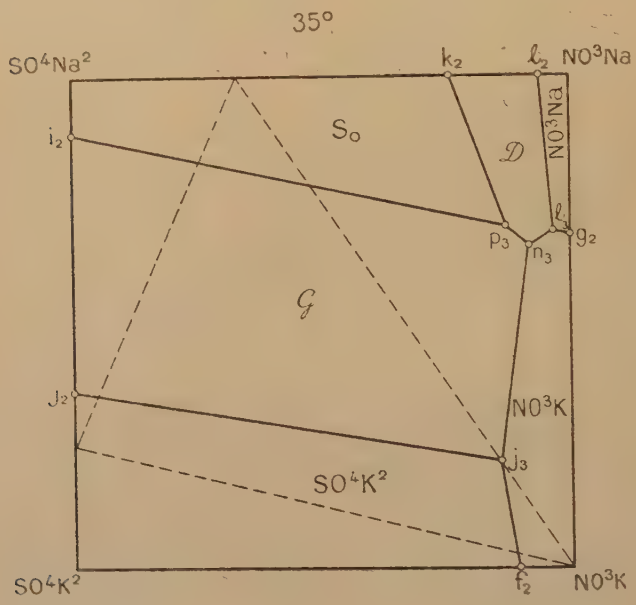

Fig. 2.

On voit que la darapskite et la glasérite peuvent coexister en présence de solutions saturées (ligne $p_3\, n_3$) et qu'au contraire le sulfate de sodium et le nitrate de potassium ne peuvent coexister. Au-dessus de 44° (voir fig. 1) c'était l'inverse ; nous dirons donc que le point à 44° est un point d'inversion. Le point à 60° était également un point d'inversion ; le couple NO^3Na-SO^4Na^2, stable au-dessus, devenait instable au-dessous et le couple NO^3K-darapskite, instable au dessus de 60°, devenait stable au-dessous.

Les droites tracées en traits interrompus sur la figure 2 divisent le carré en quatre triangles correspondant aux points de trois sels $l_3 p_3 n_3 j_3$. On voit aisément que la solution l_3 est congruente et la solution j_3 non congruente comme aux températures plus élevées. Les deux nouvelles solutions n_3 et p_3 sont non congruentes.

Indiquons comment ont été atteints les points de 3 sels. Pour l_3 on est parti d'une solution g_2 en équilibre avec un excès des deux nitrates, on a ajouté progressivement de la darapskite, jusqu'à constance de densité, vérifié que la densité ne changeait pas par addition des phases saturantes. En ajoutant au mélange initial du sulfate de sodium anhydre au lieu de darapskite, on pouvait reconnaître au microscope polarisant que la darapskite se formait assez rapidement (moins d'une heure). En employant le sulfate en quantité modérée, on retombait sur le point l_3.

La composition de la solution l_3 ayant été déterminée, on préparait une solution de cette composition, on ajoutait d'abord du nitrate de potassium et de la darapskite. Par additions successives de Glasérite on atteignait le point n_3, de la même manière que l'on avait atteint le point l_3 en partant de g_2.

Le point p_3 a été atteint en ajoutant à la solution n_3, d'abord de la glasérite et de la darapskite, puis du sulfate de sodium anhydre. On est arrivé moins lentement au même résultat en préparant une solution au jugé et en ajoutant, dès le début, de fortes doses de darapskite, glasérite et sulfate de sodium. Mais de toutes manières et pour toutes les températures où la solution p_3 existe, l'équilibre correspondant s'établit lentement ; l'agitation des mélanges était maintenue pendant 80 heures consécutives.

La solution j_3, non congruente, a été obtenue par action de l'eau, sans excès, sur un mélange de glasérite et de nitrate de potassium.

De 32°4 à 30°. — A 32°4, le sulfate de sodium décahydraté

fait son apparition dans le système. A cette température son domaine est représenté par un point, le sommet sulfate de

31°6

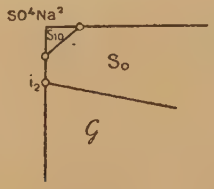

Fig. 3.

sodium. Lorsque la température s'abaisse, le domaine du sel de Glauber s'étend rapidement aux dépens de celui du sulfate anhydre.

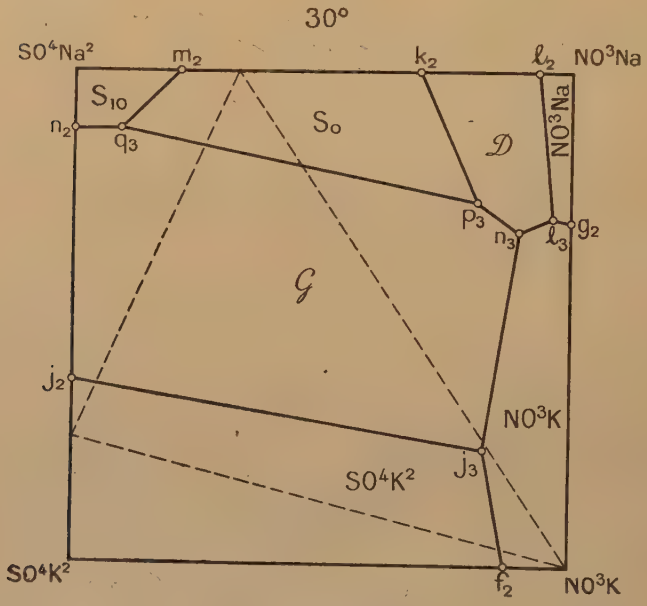

Fig. 4.

La figure 3 indique l'aspect du diagramme au voisinage du sommet sulfate de sodium pour la température de 31°6.

A 30°9, le domaine du sel de Glauber et celui de la glasérite viennent en contact en un point du côté sulfate de sodium-sulfate de potassium.

Immédiatement au-dessous de cette température, les trois domaines du sel de Glauber, de la thénardite et de la glasérite sont en contact en un point q_3 situé à l'intérieur du carré et qui correspond à une nouvelle solution saturée de trois sels.

La figure 4 représente le diagramme de 30°. On y retrouve les points l_3 n_3 p_3 j_3, qui conservent le même sens que plus haut ; seul l_3 représente une solution congruente. La division du carré par les droites en traits interrompus reste la même qu'à 35°, le triangle correspondant au point q_3 est réduit, en projection, à la droite sulfate de sodium-glasérite. La solution q_3 est évidemment non congruente puisqu'elle renferme du nitrate, tandis que les sels à saturation n'en renferment pas.

Equilibres à 25°. — Les équilbres à 25° ont été étudiés par Mohammed Abdul Hamid (7). Cet auteur indique les compositions en mol. pour 100 mol. de solution ; nous avons recalculé tous ses résultats pour une molécule de sels de manière à pouvoir les représenter dans un carré (fig. 5).

On voit, sur la figure, qu'il intervient dans les équilibres, en plus des sept phases solides que nous avons rencontrées à 30°, une huitième phase dont le domaine est ABCD. Hamid désigne cette phase par le symbole T ; il indique qu'il s'agit soit d'un sel triple, soit d'un sel tétragène, mais il n'a pas réussi à isoler ce sel. Il n'a pu l'obtenir, en particulier, par évaporation isothermique et il attribue son insuccès à des phénomènes de sursaturation.

Les expériences que nous avons faites à 25° nous ont permis de tracer le diagramme représenté par la figure 6. On voit que ce diagramme est du même type que celui que nous avons obtenu à 30°. Nous sommes donc en contradiction formelle avec Hamid.

Il nous reste pour écarter toute incertitude, à indiquer comment le travail a été conduit.

On a d'abord déterminé les points de trois sels $l_3 p_3 n_3 j_3$ de la même manière qu'aux températures plus élevées. Pour q_3 on est parti de la solution m_2, on a ajouté simultanément du sulfate de sodium anhydre et du sulfate de sodium hydraté,

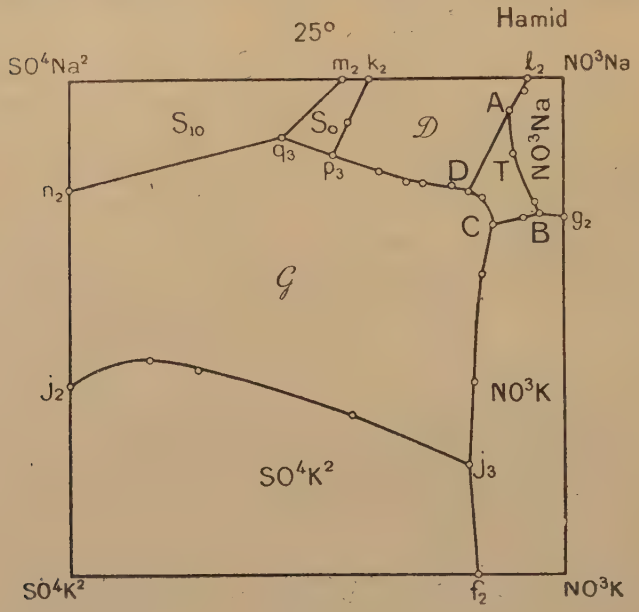

Fig. 5.

puis de la glasérite. On est arrivé au même résultat mais beaucoup plus rapidement en partant d'une solution ayant la composition indiquée par Hamid et en ajoutant simultanément les trois phases saturantes.

On a déterminé ensuite des points sur les lignes de deux sels. L'équilibre correspondant à l'un quelconque de ces points étant atteint, on a ajouté des quantités notables des deux sels qui, d'après notre diagramme, doivent être à saturation. La densité de la solution saturée ne se modifiait pas.

Pour chaque point de la ligne $l_2 l_3$ on est parti d'une solution de nitrate de potassium de concentration convenable ; on a ajouté du nitrate de sodium de manière qu'il en restait un excès notable après saturation de la solution ; on a fait ensuite une addition modérée de sulfate de sodium anhydre, on a vu la darapskite apparaître, on a laissé l'équilibre s'établir, on

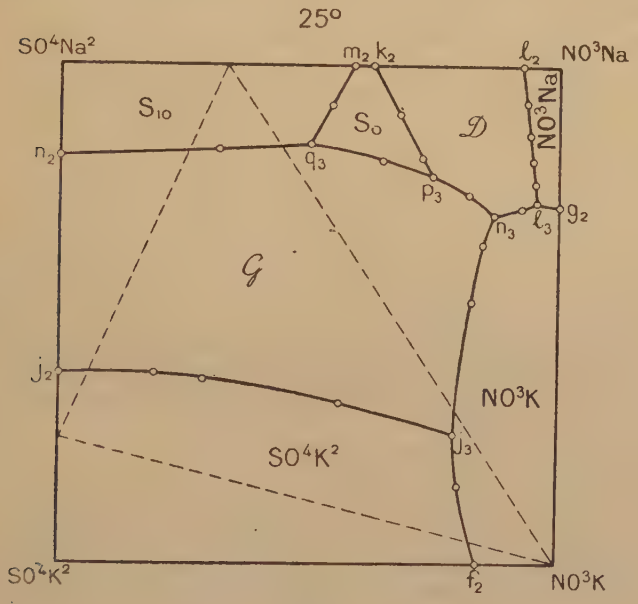

Fig. 6.

a mesuré la densité de la solution, ajouté de la darapskite, vérifié que la densité ne changeait pas. Les compositions et les densités des solutions varient d'une manière régulière de l_2 à l_3.

L'examen au microscope polarisant montre que les cristaux de darapskite qui se forment dans les expériences ci-dessus sont généralement beaucoup plus longs que les cristaux ordinaires de ce sel double (Hamid ne paraît pas avoir fait d'examens microscopiques). Il s'agit bien de daraps-

kite et non d'une espèce nouvelle. En effet, nous avons préparé, par tâtonnements, deux solutions presque saturées, dont les points représentatifs tombent dans le domaine du sel triple d'après Hamid et dans le domaine du sel double d'après nous En ajoutant une petite quantité d'un mélange équimoléculaire de sulfate de sodium et de nitrate de sodium, on a vu se former de la darapskite de forme longue, finalement le solide en excès était formé uniquement par des cristaux de cette nature. On a analysé les solutions et les cristaux humides. Les droites solutions-restes passent bien par le point représentatif de la darapskite.

On pourrait, à la rigueur, admettre que le sel triple ne s'est pas formé dans nos expériences à 25° mais qu'il s'est formé dans celles de Hamid. Ayant fait des expériences depuis 90° jusqu'à 0°, sans voir apparaître ce sel, nous croyons pouvoir conclure à sa non-existence.

On remarquera, d'autre part, que nous avons trouvé pour le domaine du sulfate de sodium anhydre une forme et une position très différentes de celles données par Hamid. La position de notre ligne k_2p_3 s'accorde bien avec les résultats obtenus à températures plus élevées.

De 25° à 21°8. — Lorsque la température s'abaisse au-dessous de 25°, les deux points m_2 et k_2 se rapprochent ; ils se confondent à 24°3 en un point de trois sels r_3 qui fait partie du système ternaire : eau-sulfate de sodium-nitrate de sodium.

Immédiatement au-dessous de 24°3, le point r_3 passe à l'intérieur du carré et dès lors le domaine du sulfate de sodium anhydre prend la forme d'un triangle qui ne touche pas les côtés du carré. La figure 7 correspond à la température de 23°. Le diagramme présente sept domaines qui se touchent suivant 12 lignes de deux sels et six points de trois sels.

Comme à 25°, la solution l_3 est congruente et les solutions j_3, n_3, p_3, q_3 sont non congruentes. La nouvelle solution r_3 est également non congruente puisqu'elle renferme du potas-

sium, tandis que les trois sels qui la saturent : sulfate de sodium anhydre, sel de Glauber et darapskite n'en contiennent pas (Le triangle correspondant est réduit, en projection, à une droite).

La température continuant à baisser, l'étendue du domaine

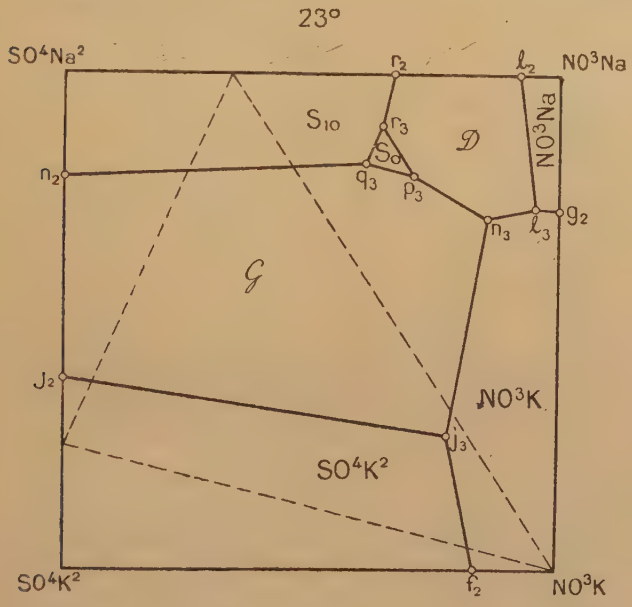

Fig. 7.

du sulfate de sodium anhydre diminue ; les trois points $p_3 q_3 r_3$ se rapprochent et ils se réunissent à 21°8 en un point qui représente une solution saturée de quatre phases solides :

$$SO^4Na^2 + SO^4Na^2.10H^2O + \text{darapskite} + \text{glasérite}.$$

On remarquera que le point de transition du sulfate de sodium qui est à 32°4 (système d'ordre 2) s'abaisse à 30°9 en présence de glasérite (système d'ordre 3) et à 24°3 en présence de darapskite (système d'ordre 3) ; en présence des deux sels

doubles (système d'ordre 4) il s'abaisse à 21°8, température qui est la limite inférieure du domaine de la thénardite dans le système d'ordre quatre que nous étudions.

De 21°8 à 17°6. — Au-dessous de 21°8, le diagramme se simplifie ; les points $p_3 q_3 r_3$ ont disparu et ils sont remplacés par le point s_3 qui correspond à une solution saturée de :

$$SO^4Na^2.10H^2O + \text{darapskite} + \text{glasérite}.$$

Le diagramme de la figure 8 est celui de 20°. La solution l_3 est congruente, les solutions $j_3 n_3 s_3$ sont non congruentes.

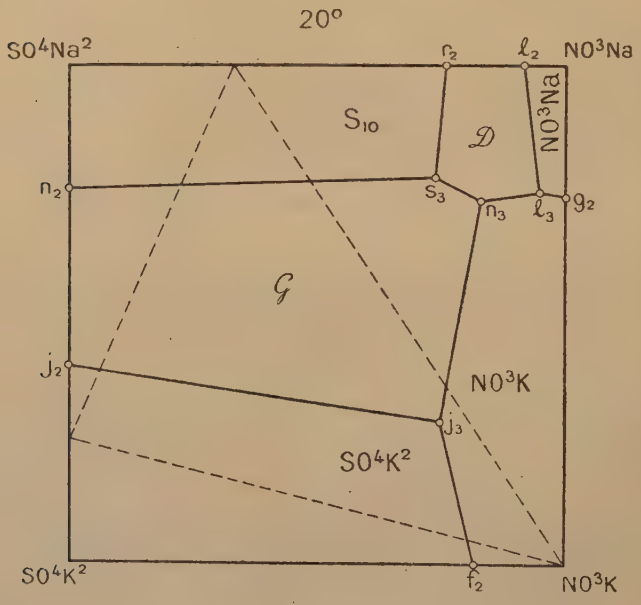

Fig. 8.

Les points $l_3 n_3 j_3$ ont été atteints comme aux températures plus élevées. La composition de n_3 ayant été déterminée, on a préparé, pour atteindre s_3, une solution de cette composition, on a ajouté de gros excès de darapskite et de glasérite, puis du sel de Glauber jusqu'à palier de densité.

La température baissant, le domaine du sel de Glauber continue à s'étendre, le point s_3 se rapproche du point n_3 et il le rejoint à 17°6. A cette température on a une solution saturée de quatre sels :

NO^3K + sel de Glauber + darapskite + glasérite.

De 17°6 à 10°. — Le point de quatre sels à 17°6 est un

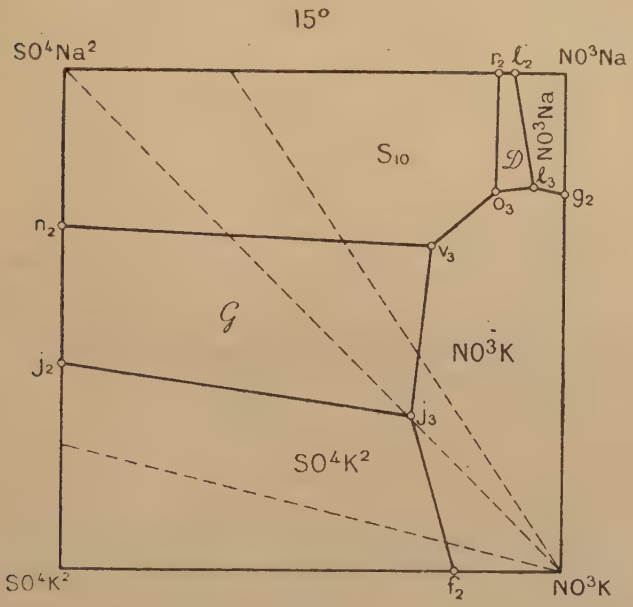

Fig. 9.

point d'inversion : les deux sels doubles qui pouvaient coexister en présence de solutions saturées depuis 44° forment un couple instable au-dessous de 17°6. Le couple nitrate de potassium — sel de Glauber, instable au-dessus de 17°6, devient stable au-dessous.

La figure 9 reproduit le diagramme de 15°, les nouveaux points de trois sels :

o_3 ... NO^3K + sel de Glauber + darapskite
v_3 ... NO^3K + sel de Glauber + glasérite

qui étaient confondus à 17°6 se sont déjà très écartés. La position de v_3 est particulièrement sensible aux variations de température.

La division du carré en quatre triangles est différente de celle de la figure précédente. On voit que l_3 est congruent,

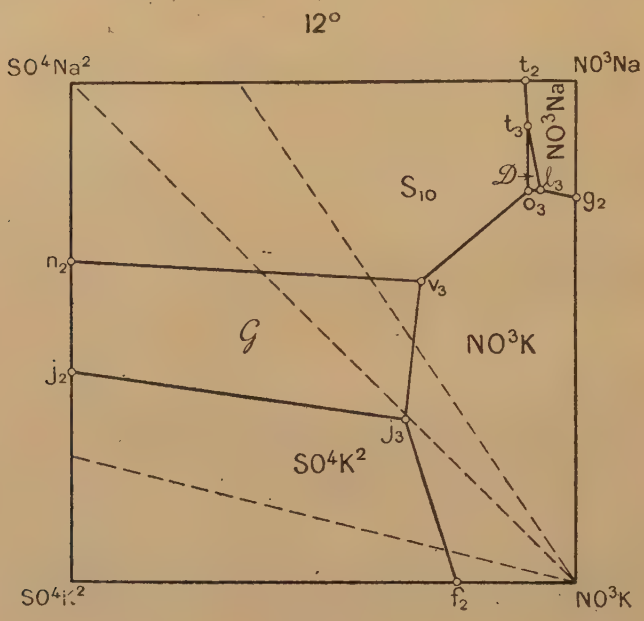

Fig. 10.

o_3, v_3 et j_3 non congruents. Le point v_3 a été atteint, conséquence de la non-congruence, par action de l'eau sur un gros excès d'un mélange de nitrate de potassium et de sel de Glauber. Pour o_3, on a préparé, en se basant sur des résultats obtenus à des températures plus basses, une solution peu éloignée de o_3 et ajouté des excès notables des trois phases, puis vérifié l'invariance du point.

En comparant les diagrammes de 23°, 20°, 15°, on voit que l'étendue du domaine de la darapskite diminue rapidement.

Les points r_2 et l_2, situés sur le côté sulfate de sodium-nitrate de sodium, se réunissent à 13°.

Au dessous de cette température le domaine de la darapskite est un petit triangle $l_3 o_3 t_3$. Le diagramme de la figure 10 correspond à la température de 12°. La solution t_3 est saturée de : nitrate de sodium + darapskite + sel de Glauber ; ces trois phases ne renferment pas de potassium, la solution est non congruente (Le triangle correspondant se réduit à une droite).

Par abaissement de température, le domaine de la darapskite diminue, les points $l_3 o_3 t_3$ se réunissent à 10° en un point de quatre sels :

$$NO^3Na + NO^3K + \text{sel de Glauber} + \text{darapskite.}$$

La température de 10° est la limite inférieure du domaine de la darapskite dans le système que nous étudions.

De 10° à 0°. — Au-dessous de 10°, les points $l_3 o_3 t_3$ ont disparu et ils sont remplacés par un point z_3 représentatif d'une solution saturée des trois sels :

$$NO^3Na + NO^3K + \text{sel de Glauber.}$$

Le diagramme se trouve donc simplifié, comme on le voit sur la figure 11, qui correspond à la température de 8°. Il n'y a plus que trois points de trois sels. La division du carré par les deux lignes en traits interrompus montre que z_3 est congruent, v_3 et j_3 non congruents. La nouvelle solution z_3 s'obtient facilement à partir de la solution g_2 ; on ajoute d'abord les deux nitrates en forts excès, puis du sel de Glauber.

En comparant les diagrammes de 15°, 12° et 8°, on voit que le domaine de la Glasérite diminue rapidement par abaissement de température ; les lignes $n_2 v_3$ et $j_2 j_3$ se rapprochent. A 1°8 les points n_2 et j_2 se rejoignent sur le côté sulfate de sodium-sulfate de potassium. Immédiatement au-

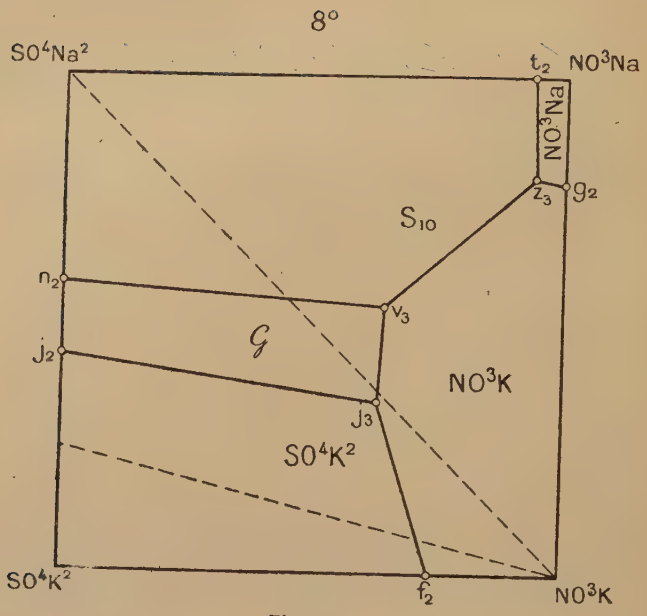
8°
SO4Na2
t2 NO3Na
NO3Na
z3
g2
S10
n2
v3
G
j2
NO3K
j3
SO4K2
SO4K2
f2
NO3K

Fig. 11.

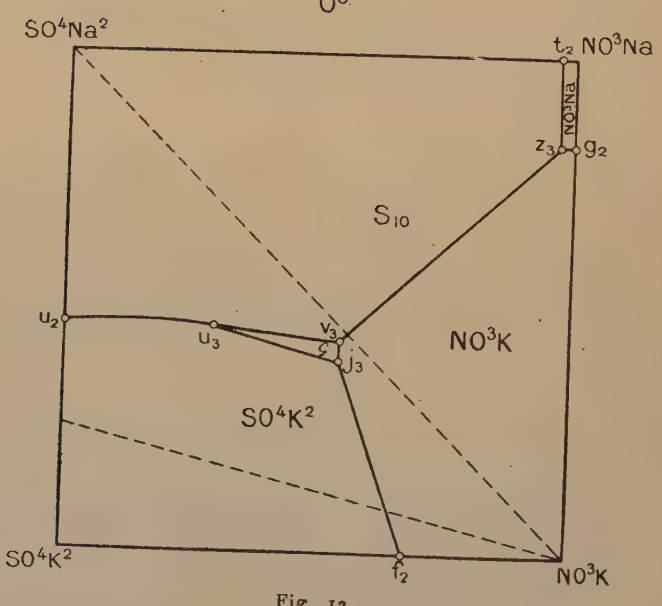
0°
SO4Na2
t2 NO3Na
NO3Na
z3
g2
S10
u2
u3
v3
NO3K
j3
SO4K2
SO4K2
f2
NO3K

Fig. 12.

dessous de 1°8 il apparaît, à l'intérieur du carré, une nouvelle solution non congruente, u_3, saturée des trois sels :

$$SO^4K^2 + \text{sel de Glauber} + \text{glasérite.}$$

Le domaine de la glasérite est dès lors réduit à un triangle très allongé, comme on le voit sur la figure 12 qui correspond à 0°. On trouve, par extrapolation, que les points $u_3 v_3 j_3$ se réunissent à -2^0, en un point représentant une solution saturée de quatre sels :

$$NO^3K + SO^4K^2 + \text{sel de Glauber} + \text{glasérite.}$$

Congruence et non congruence de v_3. — On voit, sur les figures 9, 10 et 11, que le point v_3 est situé à l'extérieur du triangle : SO^4Na^2 — NO^3K — glasérite ; donc la solution v_3 est non-congruente à 15°, 12° et 8°. Sur la figure 12, on voit, au contraire, que la solution v_3 est congruente, puisque v_3 est situé dans le triangle : SO^4Na^2 — NO^3K — glasérite.

Le passage de la non congruence à la congruence se produit à la température où le point v_3 franchit la diagonale SO^4Na^2 — NO^3K. On trouve par interpolation : + 1°4.

Pour toutes les températures, le système quaternaire H^2O — NO^3 — SO^4 — Na — K comprend quatre systèmes ternaires correspondant aux quatre côtés du carré ; au-dessous de + 1°4, il comprend un cinquième système ternaire : H^2O — SO^4Na^2 — NO^3K correspondant à l'une des diagonales du carré, et de ce fait le système quaternaire étudié se divise en deux systèmes quaternaires :

$$H^2O — NO^3Na — SO^4Na^2 — NO^3K$$

et :

$$H^2O — SO^4K^2 — SO^4Na^2 — NO^3K.$$

Par suite, en traitant un mélange de sulfate de sodium hydraté et de nitrate de potassium par une petite quantité d'eau, on obtient la solution v_3 en travaillant au-dessus de + 1°4. Si la température est inférieure à + 1°4 on obtient,

non pas la solution v_3 saturée de trois sels, mais une solution saturée de deux sels représentée par l'intersection de la ligne $v_3 z_3$ et de la diagonale SO^4Na^2 — NO^3K. A ces températures inférieures à + 1°4, il faut, pour obtenir v_3, traiter par une petite quantité d'eau, non pas un mélange de $SO^4Na^2.10H^2O$ + NO^3K, mais un mélange de :

$$SO^4Na^2.10H^2O + NO^3K + \text{glasérite.}$$

Le point de quatre sels à — 2°. — On peut se demander si le point de quatre sels à — 2°, qui a été déterminé par extrapolation, correspond à un équilibre stable ou à un équilibre instable, en raison de l'intervention possible de la glace comme phase solide au-dessous de 0°.

S'il s'agit d'un équilibre stable, on doit avoir, au-dessous de — 2°, une solution saturée de NO^3K + SO^4K^2 + sel de Glauber jusqu'à la température d'eutexie quaternaire, où une solution est en équilibre avec les trois sels précédents et avec la glace Nous n'avons pas déterminé cette température, mais elle est nécessairement inférieure à — 3°32, température de l'eutectique ternaire, où les deux sels sont NO^3K et SO^4K^2 (3).

La température d'eutexie quaternaire, inférieure à — 3°32, est donc inférieure à — 2°, donc le point de quatre sels à — 2° correspond à un équilibre stable.

Diagrammes d'ensemble

Il est possible de rassembler les résultats obtenus aux diverses températures dans des diagrammes d'ensemble ou diagrammes de polythermes. Parmi les nombreux diagrammes que l'on peut tracer, celui des densités est particulièrement clair.

Diagramme des densités. — On a porté (fig. 13) les températures en abscisses et en ordonnées les densités des diver-

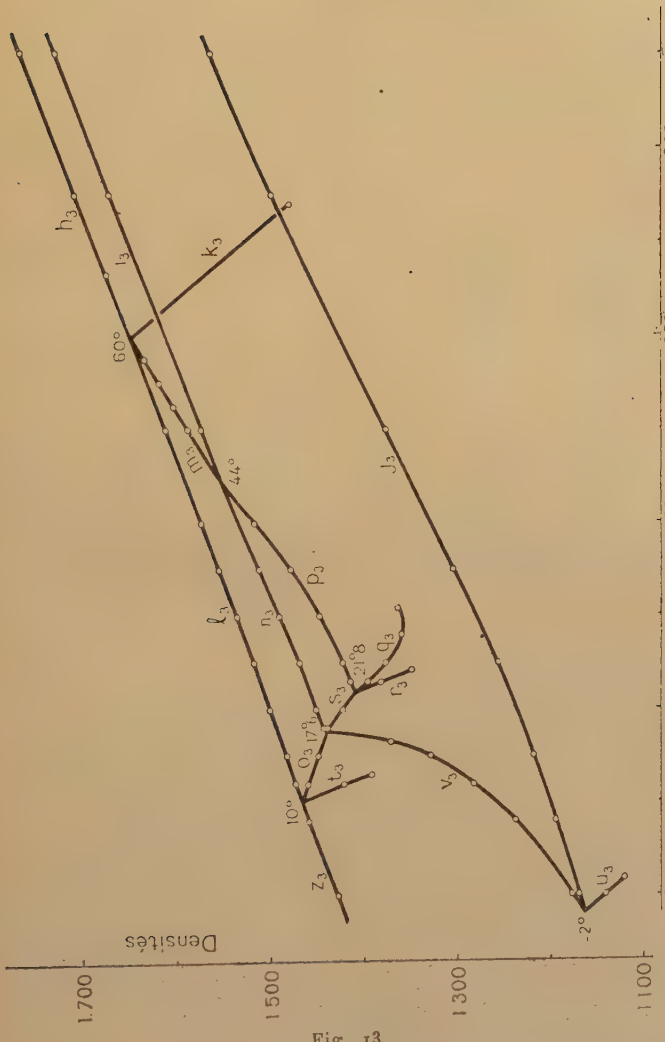

Fig. 13.

ses solutions saturées de trois sels qui ont été obtenues au cours du présent travail et au cours de l'étude précédente (90° à 50°. Cornec et Krombach) (1).

Les points qui correspondent à des solutions saturées des mêmes sels ont été réunis.

On voit qu'il y a seize séries de solutions saturées de trois sels ; le tableau suivant indique la nature des sels qui sont à saturation et l'étendue de la série dans l'échelle des températures.

h_3	$NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2$	> 90° à 60°
i_3	$NO^3K + SO^4Na^2$ + Glasérite	> 90° à 44°
j_3	$NO^3K + SO^4K^2$ + Glasérite	> 90° à — 2°
k_3	$NO^3Na + SO^4Na^2$ + Darapskite	74° à 60°
l_3	$NO^3Na + NO^3K$ + Darapskite	60° à 10°
m_3	$NO^3K + SO^4Na^2$ + Darapskite	60° à 44°
n_3	NO^3K + Darapskite + Glasérite. . . .	44° à 17°6
o_3	NO^3K + sel de Glauber + Darapskite . .	17°6 à 10°
p_3	SO^4Na^2 + Darapskite + Glasérite . . .	44° à 21°8
q_3	SO^4Na^2 + sel de Glauber + Glasérite . .	30°9 à 21°8
r_3	SO^4Na^2 + sel de Glauber + Darapskite .	24°3 à 21°8
s_3	Sel de Glauber + Darapskite + Glasérite.	21°8 à 17°6
t_3	NO^3Na + sel de Glauber + Darapskite .	13° à 10°
u_3	SO^4K^2 + sel de Glauber + Glasérite . .	1°8 à — 2°
v_3	NO^3K + sel de Glauber + Glasérite . .	17°6 à — 2°
z_3	$NO^3Na + NO^3K$ + sel de Glauber . . .	10° à < 0°

Les densités des solutions saturées de trois sels varient entre des limites très larges (1,120 à 1,760). A égalité de température, le maximum de densité a lieu pour h_3 (au-dessus de 60°) l_3 (de 60° à 10°) ou z_3 (au-dessous de 10°) ; on remarquera que toutes ces solutions sont congruentes et toutes saturées de nitrate de sodium.

Les courbes de densités se rapprochent souvent de droites, le fait est remarquable pour les courbes $h_3 l_3 z_3 i_3 n_3$.

La variation de densité, en fonction de la température, est particulièrement grande pour v_3 ; elle est très grande pour $r_3 s_3 t_3$ et q_3 (q_3 présente un minimum de densité). Pour toutes ces solutions le sel de Glauber est à saturation.

Les températures auxquelles on a des solutions saturées de quatre sels se trouvent déterminées, d'une manière précise, par l'intersection des lignes de trois sels. Les points de quatre sels sont au nombre de six :

60° $NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2$ + darapskite.
44° $NO^3K + SO^4Na^2$ + darapskite + glasérite.
21°8 SO^4Na^2 + sel de Glauber + darapskite + glasérite.
17°6 NO^3K + sel de Glauber + darapskite + glasérite.
10° $NO^3Na + NO^3K$ + sel de Glauber + darapskite.
— 2° $NO^3K + SO^4K^2$ + sel de Glauber + glasérite.

Les points de 60°, 44° et 17°6 sont des points d'inversion, les quatre lignes de trois sels se coupent en ces points de manière qu'il y en ait deux vers les basses températures et deux vers les hautes températures. Les points à 21°8, 10° et — 2° sont les limites inférieures du sulfate de sodium anhydre, de la darapskite et de la glasérite; en chaque point on a trois lignes vers les hautes températures et une ligne vers les basses températures.

Diagrammes des concentrations.. — On peut tracer des diagrammes analogues en remplaçant les densités par des concentrations.

Par exemple, la composition des solutions en ions grammes ayant été mise sous la forme :

$$x(NO^3)^2 + (1 - x)SO^4 + yNa^2 + (1 - y)K^2 + zH^2O$$

pour l'établissement des diagrammes carrés, on tracera trois diagrammes en portant toujours en abscisse la température et en ordonnée x pour le premier, y pour le second et z pour le troisième. On trouvera dans les tableaux numériques toutes les données pour tracer ces diagrammes.

Chacun d'eux donne, comme le diagramme des densités, les températures des solutions de quatre sels. En utilisant les trois, on a les valeurs de x, de y et de z pour chacune de ces solutions, donc les compositions. Ces diagrammes donnent également, pour une température quelconque, les compositions de toutes les solutions saturées de trois sels.

En faisant abstraction de l'eau, on peut porter suivant trois axes rectangulaires x, y et la température et avoir ainsi, dans un prisme droit à base carrée, une représentation de

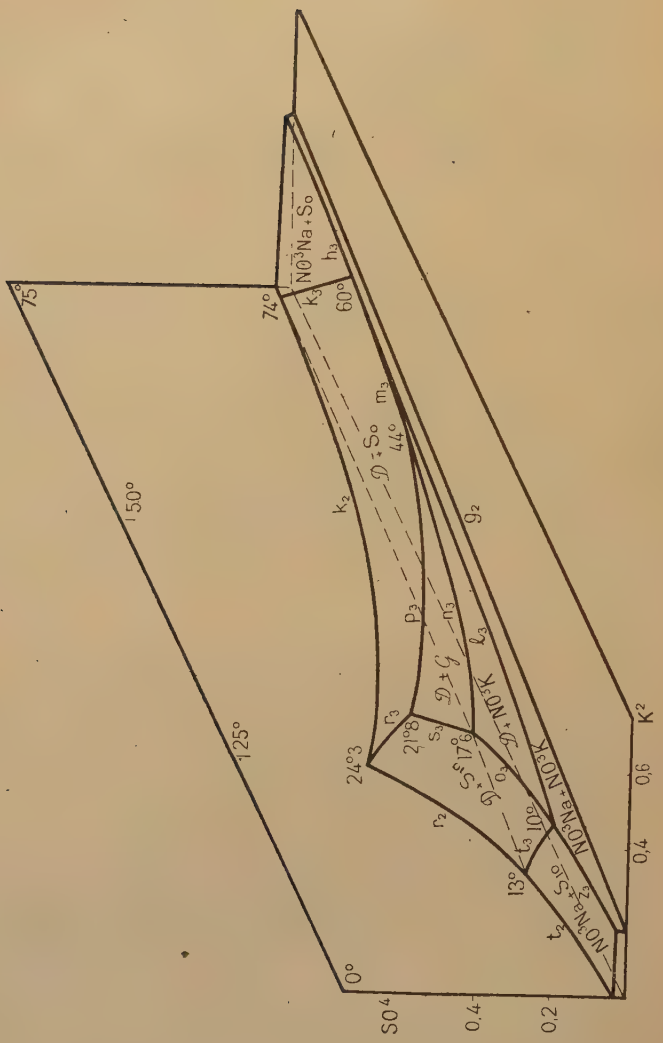

Fig. 14.

l'ensemble des équilibres. Le prisme se trouve divisé en sept domaines polyédriques correspondant aux sept phases solides. La figure que l'on obtient ainsi est très confuse.

Dans la figure 14, on n'a dessiné, en perspective cavalière, que le domaine du nitrate de sodium et celui de la darapskite. L'origine correspond au nitrate de sodium et la température varie de 0° à 75°. Le domaine du nitrate de sodium repose sur le plan température-potassium et s'appuie contre le plan température-sulfate ; il montre trois faces situées à l'intérieur du prisme, faces qui correspondent à des solutions saturées de deux sels et qui sont notées : $NO^3Na + S_{10}$, $NO^3Na + NO^3K$, $NO^3Na + S_0$. Le domaine de la darapskite repose sur le domaine du nitrate de sodium par une face cachée qui correspond évidemment à $NO^3Na + D$; il montre quatre faces notées : $D + S_0$, $D + G$, $D + NO^3K$, $D + S_{10}$; une sixième face, contenue dans le plan température-sulfate, représente les solutions saturées de darapskite dans le système ternaire H^2O — NO^3Na — SO^4Na^2. Cinq des six points de quatre sels apparaissent sur la figure.

On voit clairement les limites de coexistence de certains sels ; le tableau à double entrée, placé ci-dessous, donne le même renseignement pour tous les couples.

Diagrammes pour 100 g. de solution. — Si l'on passe en revue la série des diagrammes carrés que nous avons donnée précédemment, on voit que les points de trois sels sont situés en général dans le triangle : NO^3Na, NO^3K, SO^4Na^2. — La composition des solutions de trois sels peut donc, en général, s'exprimer en grammes de NO^3Na, NO^3K et SO^4Na^2 pour 100 g. de solution.

Au cours de notre travail, nous avons utilisé couramment 3 diagrammes, construits en portant la température en abscisse et en ordonnée les teneurs en grammes de NO^3Na, NO^3K et SO^4Na^2 pour 100 g. de solution.

Pour les quelques solutions dont les points représentatifs tombent en dehors du triangle NO^3Na, NO^3K, SO^4Na^2, on peut exprimer les compositions par rapport à une autre triade de sels, par exemple : NO^3K, SO^4Na^2, SO^4K^2, mais on peut

	NO^3Na	NO^3K	SO^4Na^2	Sel de Glauber	SO^4K^2	Glasérite
Darapskite	74° à 10°	60° à 10°	74° à 21°8	24°3 à 10°	ne peuvent coexister	44° á 17°6
Glasérite	ne peuvent coexister	> 90° à — 2°	> 90° à 21°8	30°9 à — 2°	> 90° à — 2°	
SO^4K^2.	ne peuvent coexister	> 90° à < 0°	ne peuvent coexister	+ 1°8 à < 0°		
Sel de Glauber.	13° à < 0°	17°6 à < 0°	32°4 à 21°8			
SO^4Na^2	> 90° à 60°	> 90° à 44°				
NO^3K.	> 90° à < 0°					

aussi les faire rentrer dans le cas général grâce à un artifice. Il suffit de remarquer que l'on a :

$$SO^4K^2 = SO^4Na^2 + 2NO^3K - 2NO^3Na.$$

On remplacera le SO^4K^2 par les quantités équivalentes de SO^4Na^2, NO^3K et NO^3Na. Alors la composition d'une solution quelconque s'exprime toujours en grammes de NO^3Na, NO^3K et SO^4Na^2 pour 100 g. de solution, mais le nombre de grammes de NO^3Na peut devenir négatif.

On pourrait utiliser également des diagrammes où les concentrations seraient rapportées à 100 g. d'eau, mais alors les lignes de trois sels présentent, en général, des courbures accentuées qui sont peu favorables aux interpolations.

Il y a lieu de signaler qu'au point de vue expérimental nous avons trouvé qu'il y avait souvent avantage à abandonner provisoirement la détermination de certains points lorsque l'on rencontrait de sérieuses difficultés. A mesure que le travail se poursuit à différentes températures, on voit les diagrammes de polythermes se préciser peu à peu et il arrive un moment où l'on peut tracer grossièrement les lignes sur lesquelles on n'a pas déterminé de points. Cela suffit généralement pour se rendre compte des quantités d'eau et des différents sels que l'on doit mettre en œuvre pour atteindre les points cherchés.

Appendice : Représentation de Löwenherz. — Dans les diagrammes carrés que nous avons donnés plus haut, on a fait abstraction de l'eau. Si l'on porte l'eau perpendiculairement au plan du carré, on obtient une surface que l'on peut représenter en perspective.

On peut également employer la représentation de Löwenherz ; c'est ce que nous avons fait, à titre d'exemple, pour la température de 25°. Pour tracer la figure 15, on a pris quatre demi-droites rectangulaires comme axes du SO^4K^2, du SO^4Na^2, du NO^3Na et du NO^3K. On exprime la composition des solutions en mol.-g. de sels par rapport à une quantité fixe d'eau

(100 g. ou 1.000 mol.-g. par exemple). Si la composition d'une solution est exprimée, par exemple, en fonction de NO^3K, NO^3Na, SO^4Na^2, on porte le NO^3K suivant l'axe NO^3K, puis le NO^3Na parallèlement à l'axe NO^3Na et enfin le SO^4Na^2 parallèlement à l'axe SO^4Na^2. L'extrémité du contour polygonal est le point représentatif de la solution.

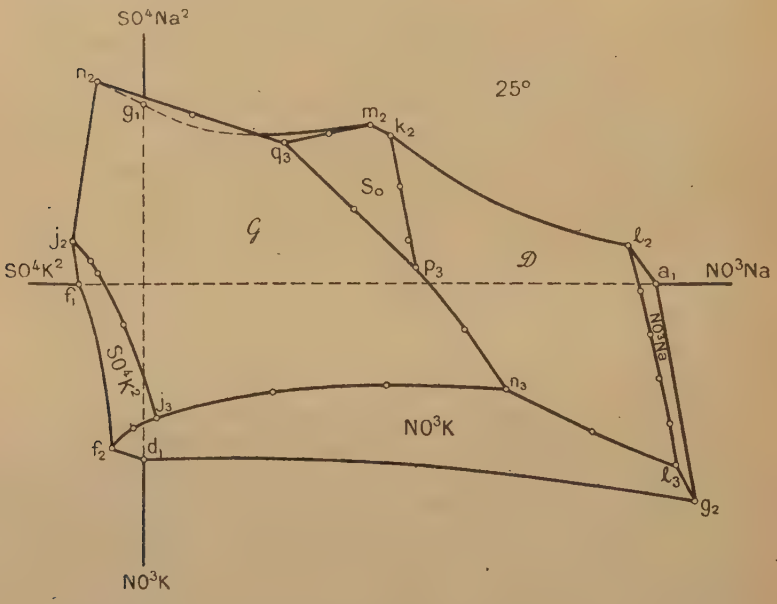

Fig. 15.

La figure ainsi obtenue peut être considérée comme une projection de la surface de cristallisation contenue à l'intérieur d'une pyramide régulière à base carrée, les axes des quatre sels étant les arêtes issues du sommet et la projection se faisant orthogonalement sur la base de la pyramide.

Sur la figure 15 on a seulement indiqué les points qui figurent sur le diagramme carré, mais on a tenu compte pour le tracé des autres lignes des déterminations faites antérieurement au laboratoire lors de l'étude de systèmes plus sim-

ples. Les faces étant notées, le diagramme se lit sans difficulté. On remarquera que la face, non notée, correspondant au sel de Glauber, est presque entièrement cachée par la face de la glasérite.

Pour la représentation de Lövenherz on peut, au lieu de rapporter les concentrations à un poids constant d'eau, les rapporter à un poids constant de solution.

Si l'on considère le sommet de la pyramide de référence comme une source lumineuse, l'ombre de la surface de cristallisation sur la base est semblable au diagramme carré de la figure 6. Cette remarque est à prendre en considération lorsque l'on veut passer, par calcul graphique, d'un mode de représentation à l'autre.

Système : H^2O

Points	Compositions pour 100 g. de solution					Poids spécifique	Compositions pour 100 g. d'e		
	NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K	SO^4K^2	H^2O		NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K
									Temp
*	33,2	3,1	27,3	—	36,4	1.549	91,2	8,5	75,0
									Temp
l_3	38,9	1,71	24,7	—	34,7	1.572	112,2	4,94	71,1
p_3	32,3	4,18	23,6	—	39,8	1.516	81,1	10,5	59,3
									Temp
l_3	39,1	1,64	22,6	—	36,6	1.554	106,8	4,49	61,7
n_3	32,1	3,91	23,2	—	40,8	1.510	78,8	9,6	56,8
p_3	30,5	5,75	19,6	—	44,1	1.477	69,1	13,0	44,5
j_3	2,73	4,21	33,1	—	60,0	1.302	4,53	7,0	55,1
									Temp
q_3 *	—	31,1	—	4,81	64,1	1.363	—	48,4	—
									Temp
l_3	39,0	1,82	20,6	—	38,6	1.535	100,9	4,72	53,3
n_3	31,2	4,73	20,9	—	43,2	1.489	72,1	10,9	48,3
p_3	28,0	8,04	16,1	—	47,9	1 447	58,5	16,8	33,6
q_3 *	3,92	27,14	—	4,94	64,0	1.360	6,12	42,4	—
j_3 *	2,0	4,8	30,0	—	63,1	1.278	3,17	7,6	47,5
									Temp
l_3	38,8	2,05	18,7	—	40,4	1.517	96,0	5,08	46,3
n_3	29,9	5,72	18,6	—	45,7	1 468	65,5	12,5	40,8
p_3	25,4	10,3	12,9	—	51,3	1 422	49,4	20,0	25,2

^{4} — Na — K

Compositions pour une moléc. de sels				Phases solides
SO^4	Na^2	K^2	H^2O	
0,062	0,617	0,383	5,74	NO^3K + SO^4Na^2 + Darapskite + Glasérite
0,033	0,664	0,336	5,30	NO^3Na + NO^3K + Darapskite
0,087	0,652	0,348	6,57	SO^4Na^2 + Glasérite + Darapskite
0,033	0,684	0,316	5,75	NO^3Na + NO^3K + Darapskite
0,083	0,654	0,346	6,84	NO^3K + Darapskite + Glasérite
0,128	0,694	0,306	7,72	SO^4Na^2 + Darapskite + Glasérite
0,142	0,218	0,782	15,93	NO^3K + SO^4K^2 + Glasérite
1	0,890	0,110	15,0	SO^4Na^2 + SO^4Na^2 $10H^2O$ + Glasérite
0,037	0,704	0,296	6,23	NO^3Na + NO^3K + Darapskite
0,104	0,677	0,323	7,5	NO^3K + Darapskite + Glasérite
0,188	0,735	0,264	8,83	SO^4Na^2 + Darapskite + Glasérite
0,905	0,883	0,117	14,65	SO^4Na^2 + SO^4Na^2 $10H^2O$ + Glasérite
0,174	0,235	0,765	18,06	NO^3K + SO^4K^2 + Glasérite
0,043	0,724	0,276	6,69	NO^3Na + NO^3K + Darapskite
0,130	0,701	0,299	8,29	NO^3K + Darapskite + Glasérite
0,254	0,776	0,224	9,98	SO^4Na^2 + Darapskite + Glasérite

Points	Compositions pour 100 g. de solution					Poids spécifique	Compositions pour 100 g. d'ea		
	NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K	SO^4K^2	H^2O		NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K
q_3	14,9	18,5	8,4	—	58,2	1.376	25,6	31,7	14,4
j_3	1,5	5,4	26 9	—	66,2	1 254	2,26	8,13	40,7
l_2	45,2	3,03	—	—	51,8	1.405	87,2	5,85	—
l_2-l_3	43,7	2,84	4.61	—	48.8	1.431	89,5	5,81	9,44
—	42,3	2,60	8,73	—	46 4	1 456	91,1	5,61	18,8
—	41,0	2,40	12,4	—	44.2	1.479	92,8	5.44	28,1
—	39,9	2,19	15,8	—	42,1	1.501	94,9	5,22	37,7
k_2	26,8	13,4	—	—	59,8	1.350	44,8	22 4	—
k_2-p_3	26,2	12,13	5.41	—	56,3	1 379	46,5	21,6	9,62
—	25,4	10,9	10,6	—	53,0	1.408	48.0	20,6	20,0
n_3-j_3	22.7	5,95	19,9	—	51,4	1 405	44,2	11 6	38,7
n_3-j_3	13,7	5,74	22,1	—	58.4	1.332	23,5	9.8	37,9
l_3-n_3	34,8	3,41	18.7	—	43.0	1.492	80,9	7,92	43,5
j_3-j_2	7,43	—	6,65	10,46	75,5	1 188	9,86	—	8,81
—	5,57	1,30	—	12,6	80,5	1.156	6,93	1 61	—
—	3,58	2,95	—	11,8	81,6	1.151	4,37	3,62	—
j_2 *	—	5,51	—	11,02	83;5	1 143	—	6,6	—
n_3-p_3	28,0	7,7	15,8	—	48.4	1.444	57,9	15,9	32,7
p_3-q_3	20,8	13,7	10,7	—	54 8	1.397	38,0	25,1	19,5
m_2	24,8	14,7	—	—	60,6	1.347	40,9	24,2	—
m_2-q_3	19,9	16,5	4,22	—	59,3	1.361	33,6	27,8	7,11
n_2 *	—	22,2	—	6,1	71,7	1.275	—	31,0	—
n_2 q_3	5,73	22,0	7,76	—	64,5	1.322	8,9	34,1	12,0
f_2	—	—	25,2	4,17	70.6	1.211	—	—	35,7
f_2-j_3	4,42	—	21,5	5,79	68,3	1.234	6,48	—	31,5
g_2	40,3	—	19,1	—	40,6	1.512	99,3	—	46,9
									Tempér
r_3 *	26,3	13,9	—	—	59,8	1.348	44,0	23,2	—
									Tempér
l_3 *	38,6	2,25	17,9	—	41,3	1.510	93,5	5,45	43,3
n_3 *	29.2	6,30	17,7	—	46,7	1.461	62,5	13.5	37,9
p_3	23,8	11,8	11,8	—	52.6	1.414	45 3	22,5	22,4
q_3	19,7	15,1	9,8	—	55,4	1 395	35,5	27,3	17,7
r_3	24,1	13,7	5.71	—	56,5	1.381	42.6	24,2	10,1
j_3 *	1,2	5,6	25,9	—	67,3	1.246	1,78	8,32	38,5
									Tempéra
*	23,0	12,4	11,2	—	53,4	1.409	43,1	23,2	21,0

Compositions pour une moléc. de sels				Phases solides
SO^4	Na^2	K^2	H^2O	
0,501	0,840	0,160	12,47	$SO^4Na^2 + SO^4Na^2\ 10H^2O$ + Glasérite
0,211	0,259	0,740	20,42	$NO^3K + SO^4K^2$ + Glasérite
0,075	1	—	10,01	NO^3Na + Darapskite
0,067	0,924	0,076	9,04	id.
0,059	0,861	0,139	8,30	id.
0,053	0,808	0,192	7,68	id.
0,047	0,761	0,238	7,11	id.
0,374	1	—	13,17	SO^4Na^2 + Darapskite
0,321	0,899	0,100	11,73	id.
0,275	0,812	0,188	10,54	id.
0,153	0,641	0,359	10 41	NO^3K + Glasérite
0,175	0,525	0,475	14,05	NO^3K + Glasérite
0,075	0,712	0,288	7,43	NO^3K + Darapskite
0,439	0,320	0,680	30,64	SO^4K^2 + Glasérite
0,712	0,367	0,633	39,14	id.
0,809	0,380	0,620	41,27	id.
1	0,380	0,620	45,5	id.
0,182	0,736	0,263	9.03	Darapskite + Glasérite
0,355	0,806	0,194	11,18	SO^4Na^2 + Glasérite
0,414	1	—	13,48	$SO^4Na^2 + SO^4Na^2$ 10 H^2O
0,457	0,918	0,082	12,95	id.
1	0,815	0,185	20,4	SO^4Na^2 10 H^2O + Glasérite
0,683	0,831	0,169	15,76	id.
0,161	—	1	26,38	$SO^4K^2 + NO^3K$
0,201	0,157	0,843	22.88	id.
—	0,716	0,284	6,80	$NO^3Na + NO^3K$
0,385	1	—	13,35	$SO^4Na^2 + SO^4Na^2$ 10 H^2O + Darapskite
0,048	0.733	0,267	6,92	$NO^3Na + NO^3K$ + Darapskite
0,146	0,712	0,288	8,54	NO^3K + Darapskite + Glasérite
0 296	0,793	0,207	10,36	SO^4Na^2 + Darapskite + Glasérite
0,393	0,820	0,180	11.35	$SO^4Na^2 + SO^4Na^2$ 10 H^2O + Glasérite
0,362	0,894	0,106	11,80	$SO^4Na^2 + SO^4Na^2$ 10 H^2O + Darapskite
0,226	0,266	0,734	21,40	$NO^3K + SO^4K^2$ + Glasérite
0,314	0,801	0,199	10,66	$SO^4Na^2 + SO^4Na^2$ 10 H^2O + Darapskite + Glasérite

Points	Compositions pour 100 g. de solution					Poids spécifique	Compositions pour 100 g. d'eau		
	NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K	SO^4K^2	H^2O		NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K
									Tempé
l_3	38,3	2,44	16,7	—	42,6	1 500	89,9	5,74	39,3
n_3	28,2	7,3	16,4	—	48,2	1.450	58,5	15,1	34,0
s_3	24,7	10,5	12,9	—	51,8	1.422	47,8	20,3	24,9
j_3	0,9	6,0	24,0	—	69,0	1.234	1,3	8,7	34,8
									Tempé
s_3	26,7	8,72	14,8	—	49,8	1.438	53,5	17,5	29,7
									Tempé
	27,1	8,3	15,2	—	49,3	1.441	55,0	16,8	30,8
									Tempé
n_3	19,8	8,21	15,7	—	56,2	1.371	35,2	14,6	28,0
									Tempé
l_3	37,9	2,86	14,6	—	44,6	1.482	85,1	6,43	32,9
o_3	31,5	5,77	14,4	—	48,3	1.448	65,2	11,9	29,8
v_3	14,9	8,54	15,9	—	60,7	1.328	24,5	14,1	26,2
j_3	0,22	6,57	21,3	—	71,9	1.217	0,31	9,13	29,5
									Tempé
t_3	41,4	4,24	—	—	54,3	1.392	76,1	7,80	—
									Tempé
l_3	37,6	3,07	13,6	—	45,7	1.473	82,2	6,72	29,8
o_3	35,3	4,02	13,5	—	47,1	1.459	75 0	8,52	28,6
t_3	39,8	3,87	5,36	—	51,0	1.421	78,1	7,60	10,5
v_3	9,86	8.48	15,9	—	65,8	1 282	15,0	12,,0	24,1
j_3	—	6,8	19,6	—	73,5	1 207	—	9,25	26,7

Compositions pour une moléc. de sels				Phases solides
SO^4	Na^2	K^2	H^2O	
0,053	0,745	0,255	7,27	NO^3Na + NO^3K + Darapskite
0,172	0,728	0,272	8,98	NO^3K + Darapskite + Glasérite
0,261	0,775	0,225	10,14	SO^4Na^2 10 H^2O + Darapskite + Glasérite
0,254	0,286	0,714	23,04	NO^3K + SO^4K^2 + Glasérite
0,211	0,749	0,251	9,48	SO^4Na^2 10 H^2O + Darapskite + Glasérite
0,199	0,743	0,257	9,34	NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O + Darapskite + Glasérite
0,229	0,691	0,309	12,38	NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O + Glasérite
0,064	0,770	0,230	7,84	NO^3Na + NO^3K + Darapskite
0,137	0,760	0,240	9,03	NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O + Darapskite
0,266	0,653	0,347	14,89	NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O + Glasérite
0,303	0,311	0,689	26,16	NO^3K + SO^4K^2 + Glasérite
0,109	1	—	11,03	NO^3Na + SO^4Na^2 10 H^2O + Darapskite
0,070	0,782	0,217	8,18	NO^3Na + NO^3K + Darapskite
0,093	0,780	0,220	8,64	NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O + Darapskite
0,095	0,908	0,092	9,83	NO^3Na + SO^4Na^2 10 H^2O + Darapskite
0,304	0,599	0,400	18,61	NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O + Glasérite
0,331	0,331	0,669	28,18	NO^3K + SO^4K^2 + Glasérite

Points	Compositions pour 100 g. de solution					Poids spécifique	Compositions pour 100 g. d'eau		
	NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K	SO^4K^2	H^2O		NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K
									Tempé
*	37,5	3,2	12,8	—	46,5	1.466	80,7	6,88	27,5
									Tempé
ε_3	37,7	2,51	12,4	—	47,3	1.458	79,8	5,30	26,3
v_3	5,07	8,43	15,5	—	70,9	1.237	7,15	11,9	21,9
j_3	8,03	—	7,83	8,71	75,4	1.194	10,6	—	10,4
									Tempé
u_3 *	—	5,47	—	7,73	86,8	1.120	—	6,3	—
									Tempé
ε_3	38,3	1,08	10,3	—	50,3	1.427	76,1	2,15	20,4
v_3	8,86	—	3,07	9,69	78,4	1.176	11,3	—	3,92
j_3	7,71	—	3,9	9,32	79,1	1.169	9,74	—	4,93
u_3	4,95	2,10	—	9,38	83,6	1.140	5,93	2,52	—
									Tempé
*	—	6,45	12,21	1,54	79,8	1.163	—	8,08	15,30

Remarque générale. — L'astérisque indique les compositions interpolées; e
publications antérieures du laboratoire.

Compositions mol. pour une moléc. de sels				Phases solides
SO^4	Na^2	K^2	H^2O	
0,073	0,793	0,207	8,42	NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O + Darapskite
0,059	0,796	0,204	8,72	NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O
0,357	0,537	0,463	23,71	NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O + Glasérite
0,368	0,347	0,653	30,80	NO^3K + SO^4K^2 + Glasérite
1	0,465	0,535	58,17	SO^4K^2 + SO^4Na^2 10 H^2O + Glasérite
0,027	0,821	0,179	9,85	NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O
0,452	0,424	0,576	35,40	NO^3K + SO^4Na^2 10 H^2O + Glasérite
0,453	0,384	0,616	37.18	NO^3K + SO^4K^2 + Glasérite
0,702	0,450	0,550	47,44	SO^4K^2 + SO^4Na^2 10 H^2O + Glasérite
0,473	0,396	0,604	38,65	NO^3K + SO^4K^2 + SO^4Na^2 10 H^2O + Glasérite

mpositions de r_3 à 24°3, l_2, k_2, m_2, f_2, g_2 à 25°, l_3 à 13° sont empruntées à des

DEUXIÈME PARTIE

LES ÉQUILIBRES ENTRE L'EAU, LES NITRATES, LES CHLORURES ET LES SULFATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM DEPUIS 90° JUSQU'A 0°

I

Généralités

Les équilibres entre l'eau, les nitrates, les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium ont été précédemment étudiés par E. Cornec et H. Krombach à la température de 75° (1), température pour laquelle les phénomènes sont aussi simples que possible. Nous avons poursuivi cette étude et nous l'avons étendue à tout l'intervalle de température compris entre 90° et 0°.

Au cours de l'étude méthodique de ce système d'ordre cinq, nous n'avons pas trouvé de phases solides autres que celles qui figurent dans les systèmes d'ordres moins élevés compris dans le système quinaire. Les phases solides qui interviennent sont donc :

Nitrate de sodium,
Nitrate de potassium,
Chlorure de sodium,
Chlorure de potassium,
Sulfate de sodium anhydre ou thénardite,
Sulfate de sodium décahydraté ou sel de Glauber,
Sulfate de potassium,

Glasérite ou sulfate double de sodium et de potassium, de formule :

$$3SO^4K^2, SO^4Na^2$$

Darapskite ou sulfate-nitrate de sodium, de formule :

$$SO^4Na^2, NO^3Na, H^2O.$$

Une solution quelconque appartenant au système quinaire renferme, en plus de l'eau, les radicaux NO^3, Cl, SO^4, Na et K.

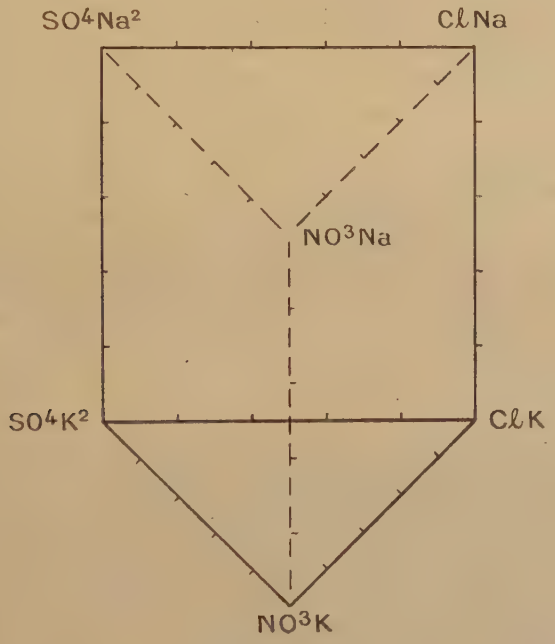

Fig. 16.

Comme nous nous proposons simplement d'exprimer la composition de la solution, nous pouvons supposer qu'elle renferme au contraire les radicaux $(NO^3)^2$, Cl^2, SO^4, Na^2 et K^2 qui ont tous la même valence. Considérons une quantité de solution telle qu'elle renferme un radical gramme négatif;

elle renferme également un radical gramme positif et une certaine masse d'eau que nous pouvons exprimer en mol.-g.

La composition de la solution peut donc se mettre sous la forme :

$$x\,Cl^2 + y\,SO^4 + [1 - (x+y)](NO^3)^2 + z\,Na^2 + (1-z)K^2 + \nu H^2O$$

Si l'on fait abstraction de l'eau, on peut représenter la solution par un point de coordonnées xyz. Il est commode de prendre des axes ox et oy faisant un angle de 60° et oz perpendiculaire au plan xoy. Comme x, y et z ne peuvent varier que de zéro à un, tous les points représentatifs de solutions sont contenus dans un prisme droit à base de triangle équilatéral dont toutes les arêtes sont égales à l'unité (Représentation de Jänecke). La figure 16 est une perspective (projection oblique) de ce prisme telle que les axes ox et oy, qui font un angle de 60°, sont projetés suivant deux droites rectangulaires. Les sommets du prisme correspondent aux solutions qui renferment seulement l'un des six sels : NO^3Na, $ClNa$, SO^4Na^2, NO^3K, ClK, SO^4K^2. L'origine correspond, avec les notations employées, au NO^3K ; on peut, par permutation de symboles, la transporter à l'un quelconque des sommets du prisme.

Pour une température déterminée chaque point de l'intérieur du prisme représente une seule solution saturée et tous les points qui représentent des solutions saturées de la même phase solide appartiennent au même domaine. Le prisme se trouve ainsi divisé en autant de domaines qu'il existe de phases solides à la température considérée.

Lorsque la température se modifie progressivement, les divers domaines se déforment peu à peu et l'on voit, à des températures bien déterminées, les contacts entre les domaines changer de nature, des domaines apparaître et d'autres disparaître. Il serait fort difficile de se représenter les modifications qui se produisent simultanément dans toutes les régions du prisme. Il y a lieu de considérer les

domaines les uns après les autres et de suivre les modifications de chacun d'eux en fonction de la température.

Il y a neuf domaines correspondant aux neuf sels énumérés plus haut. Il nous suffira d'étudier successivement trois domaines choisis, ceux du nitrate de sodium, du chlorure de sodium et du nitrate de potassium, pour donner une idée nette de tous les phénomènes qui se produisent dans l'intervalle de température que nous avons étudié : 90° à 0°.

II

Domaine du nitrate de sodium

Equilibres à 90°. — Le domaine du nitrate de sodium à la température de 90° est représenté en perspective par la figure 17.

Le prisme étant orienté comme dans la figure 16, on a enlevé tous les domaines autres que celui du nitrate de sodium et on n'a laissé subsister, du contour extérieur du prisme, qu'une partie des trois arêtes (axes de coordonnées) issues du sommet NO^3Na (origine).

Le domaine du nitrate de sodium est supposé opaque; par suite l'origine est cachée et les axes sont partiellement cachés.

On remarquera que les arêtes du prisme (fig. 16) sont divisées en cinq parties égales; on retrouve les mêmes divisions sur les trois axes de la figure 17; elles permettent de se rendre compte de la grandeur du domaine du nitrate de sodium. Il en sera de même pour toutes les figures qui suivront; les divisions correspondront toujours, à partir de l'origine, à 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1; mais, pour rendre les figures plus claires, on n'a pas inscrit ces valeurs.

La ligne $c_2a_3a_2$ est dans le plan de la base supérieure du prisme et correspond à des équilibres dans le système quaternaire H^2O — ClNa — NO^3Na — SO^4Na^2. Suivant la ligne

c_2a_3, on a des solutions saturées de NO^3Na et de SO^4Na^2 anhydre; suivant a_2a_3 des solutions saturées de NO^3Na et de

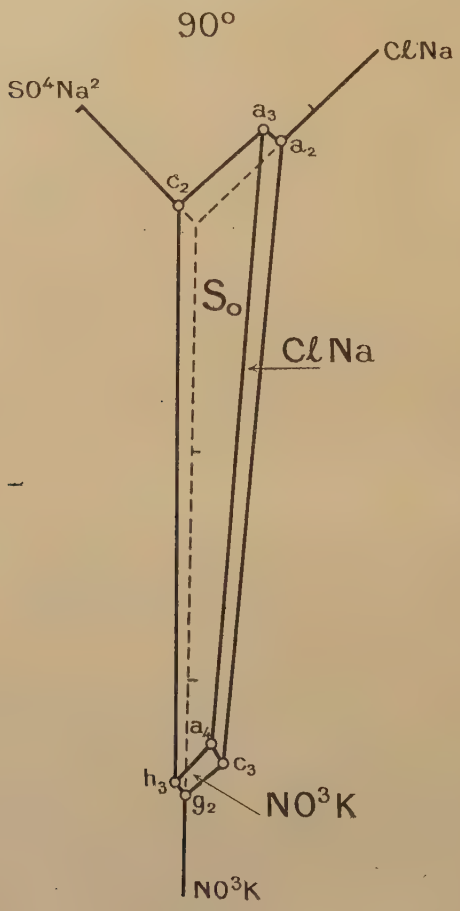

Fig. 17.

ClNa. Le point a_3 représente une solution saturée de NO^3Na, ClNa et SO^4Na^2.

D'une manière analogue, la ligne $c_2h_3g_2$ qui est sur l'une des faces du prisme, celle qui passe par les sommets

NO^3Na, NO^3K, SO^4Na^2, SO^4K^2, correspond à des équilibres dans le système quaternaire formé par l'eau et les couples réciproques NO^3Na — SO^4K^2 et NO^3K — SO^4Na^2. Les phases solides sont : NO^3Na et SO^4Na^2 suivant c_2h_3, NO^3Na et NO^3K suivant g_2h_3 et NO^3Na, NO^3K, SO^4Na^2 au point h_3.

De même dans le système quaternaire H^2O — NO^3 — Cl — Na — K on a des solutions saturées de NO^3Na et ClNa suivant a_2c_3 et d'autres saturées de NO^3Na et NO^3K suivant g_2c_3.

Les points situés sur les faces du domaine du nitrate de sodium, qui sont *à l'intérieur* du prisme, représentent des solutions saturées de deux sels :

NO^3Na + ClNa	pour	$a_2a_3a_4c_3$
NO^3Na + NO^3K	pour	$g_2h_3a_4c_3$
NO^3Na + SO^4Na^2	pour	$c_2a_3a_4h_3$;

ces faces sont simplement notées ClNa, NO^3K, S_0. Dans la suite on opérera toujours d'une manière analogue, c'est-à-dire que les figures indiquent les solides qui existent en *même temps* que le solide dont on étudie le domaine.

Les arêtes du domaine, qui sont situées *à l'intérieur* du prisme, sont des lignes de trois sels :

NO^3Na + ClNa + SO^4Na^2	suivant	a_3a_4
NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2	suivant	h_3a_4
NO^3Na + NO^3K + ClNa	suivant	c_3a_4

Le point a_4 représente la solution saturée des quatre sels : NO^3Na + NO^3K + ClNa + SO^4Na^2 à 90^0.

(L'indice qui accompagne le symbole d'une solution indique toujours le nombre de phases solides dont la solution est saturée).

Intervalle 90^0-55^0. — Lorsque la température s'abaisse, les équilibres en présence de nitrate de sodium solide se modifient d'abord quantitativement. Pour chaque température on a des points $a_2c_2g_2a_3c_3h_3a_4$ qui représentent des solutions respectivement saturées des mêmes phases qu'à 90^0. Par

abaissement de température les compositions de ces solutions changent, les points représentatifs se déplacent, le domaine du nitrate de sodium se déforme progressivement.

Il en est ainsi jusqu'à 74°. A cette température la darapskite fait son apparition au point c_2 et dès lors la solution c_2 cesse d'exister. Le sommet c_2 du domaine de NO^3Na est remplacé par une troncature triangulaire qui grandit lorsque la température s'abaisse.

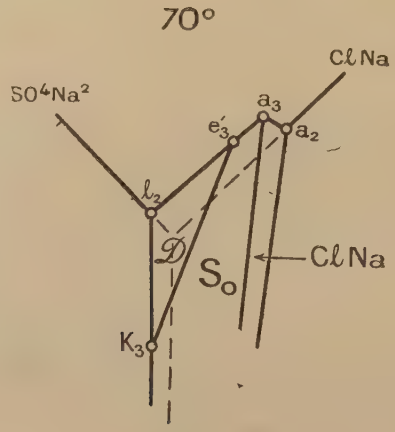

Fig. 18.

La figure 18, représentant la partie supérieure du domaine pour la température de 70°, montre le triangle $l_2e'_3k_3$ noté D; cette surface est la frontière entre le domaine du nitrate de sodium et celui de la darapskite. La solution l_2, appartenant au système ternaire H^2O — NO^3 — SO^4 — Na, est saturée de NO^3Na + darapskite. La solution e'_3, appartenant au système quaternaire H^2O — NO^3 — SO^4 — Cl — Na, et la solution k_3, appartenant au système quaternaire H^2O — NO^3 — SO^4 — Na — K, sont saturées des mêmes solides : NO^3Na + SO^4Na^2 + darapskite, et il en est de même pour toutes les solutions correspondant à la ligne e'_3k_3.

Au-dessous de 70°, le triangle noté D continue à croître

aux dépens de la surface notée S_0 ; le point e'_3 se rapproche du point a_3 et il l'atteint à la température de 68°5 (point de

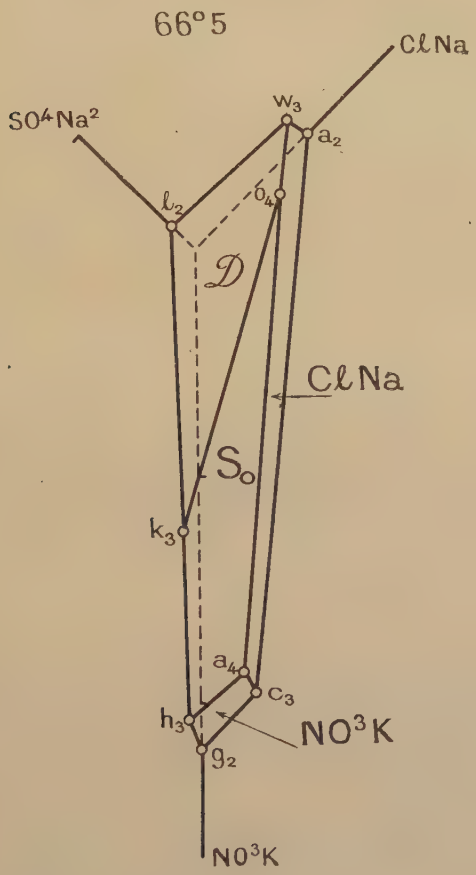

Fig. 19.

quatre sels dans le système quaternaire relatif aux sels de sodium seuls).

Dès que la température est inférieure à 68°5, la face darapskite devient quadrangulaire, comme on le voit sur la figure 19, qui se rapporte à la température de 66°5. On a une

nouvelle solution de trois sels, w_3, et une nouvelle solution de quatre sels o_4 ; cette dernière est saturée de

$$NO^3Na + SO^4Na + ClNa + \text{darapskite.}$$

La face darapskite continue à se développer et elle vient au contact de la face nitrate de potassium à la température de 60°. Le contact se produit par la réunion des points k_3 et h_3 en un point de quatre sels situé sur la face du prisme

57°

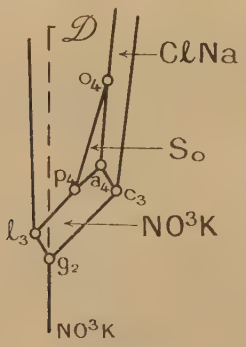

Fig. 20.

dont les sommets sont : NO^3Na, NO^3K, SO^4Na^2, SO^4K^2 (système quaternaire). Au-dessous de 60°, les faces darapskite et nitrate de potassium sont en contact suivant une ligne l_3p_4. La figure 20 montre la partie inférieure du domaine du nitrate de sodium pour la température de 57° ; on voit que la face sulfate de sodium est un triangle dont les sommets représentent trois solutions saturées chacune de quatre solides.

La température continuant à s'abaisser, la facette sulfate de sodium diminue et elle disparaît à 55°. A ce moment les points $a_4o_4p_4$ sont réunis en un point qui représente une solution saturée de cinq phases solides :

$$NO^3Na + SO^4Na^2 + ClNa + NO^3K + \text{darapskite.}$$

Il importe de remarquer que 55° n'est pas la température de disparition du sulfate de sodium anhydre dans le système quinaire, mais la température au-dessous de laquelle le couple nitrate de sodium-sulfate de sodium ne peut être en équilibre avec une solution saturée. Au-dessous de cette température le sulfate de sodium anhydre existe encore en présence de solutions saturées ; il a donc un domaine dans le système quinaire, mais ce domaine est séparé du domaine du nitrate de sodium par les domaines d'autres sels.

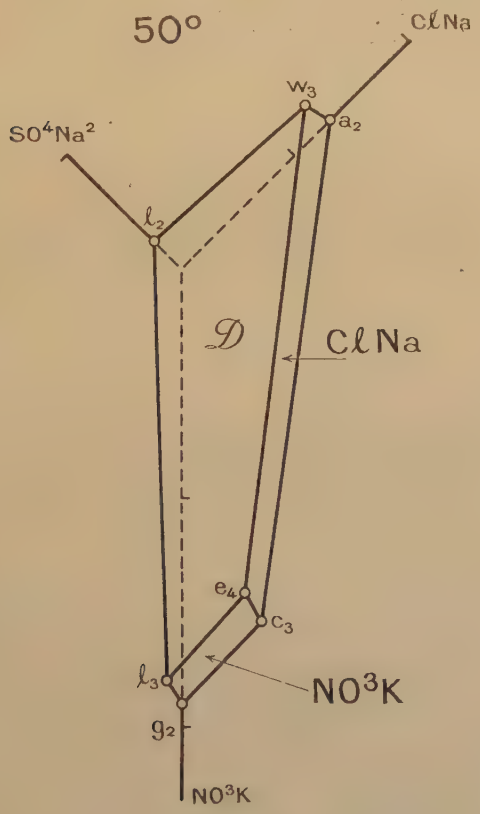

Fig. 21.

Intervalle 55°-3°4. — Au-dessous de 55°, le domaine du nitrate de sodium a la forme la plus simple possible ; comme dans l'intervalle 90°-74°, il n'y a que trois séries de solutions saturées de trois sels et une seule solution saturée de quatre

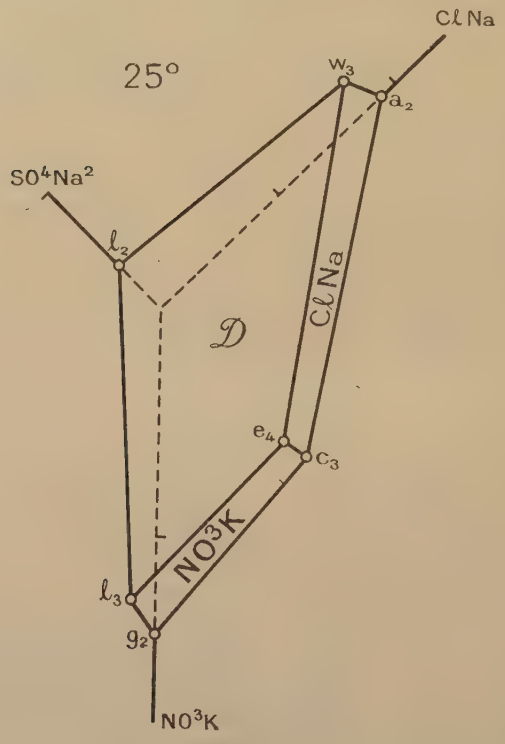

Fig. 22.

sels (solution e_4 saturée de NO^3Na + ClNa + NO^3K + darapskite).

Le domaine reste de ce type dans un large intervalle de température, de 55° à 13°, mais il subit des déformations considérables comme on peut le voir en comparant les figures 21 et 22 qui correspondent l'une à 50°, l'autre à 25°.

Le sel de Glauber n'existe dans le système quinaire qu'au-

dessous de 32°4 ; son domaine qui est d'abord complètement séparé de celui du nitrate de sodium augmente d'étendue à mesure que la température s'abaisse et lorsqu'elle atteint 13°, il vient toucher le domaine du nitrate de sodium. Le contact se produit sur le sommet l_2 (voir fig. 22) qui appartient au système ternaire H^2O — NO^3Na — SO^4Na^2.

Immédiatement au-dessous de 13°, le sommet l_2, est remplacé par une facette triangulaire, notée S_{10}, comme on le

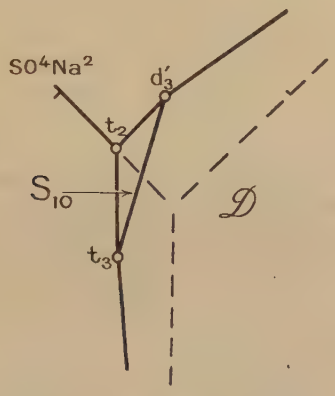

Fig. 23.

voit sur la figure 23 qui représente la partie intéressante du domaine du nitrate de sodium pour la température de 12°. Les nouvelles solutions constantes $t_2 t_3 d'_3$ appartiennent, la première à un système ternaire, les deux autres à des systèmes quaternaires et les points du triangle représentent des solutions saturées de nitrate de sodium et de sel de Glauber, qui font partie du système quinaire proprement dit.

Par abaissement de température, la face du sulfate hydraté croît rapidement. Le point t_3 se rapproche du point l_3 et il l'atteint à 10° ; on a, à cette température, un point de quatre sels (NO^3Na, NO^3K, sel de Glauber, darapskite) dans le système quaternaire H^2O — NO^3 — SO^4 — Na — K.

Au-dessous de 10°, les faces du nitrate de potassium et du sel de Glauber se touchent suivant la ligne z_3v_4, comme on le voit sur la figure 24 établie pour la température de 9°. On a alors, sur le domaine du nitrate de sodium, deux points e_4 et v_4 représentant deux solutions saturées de quatre sels.

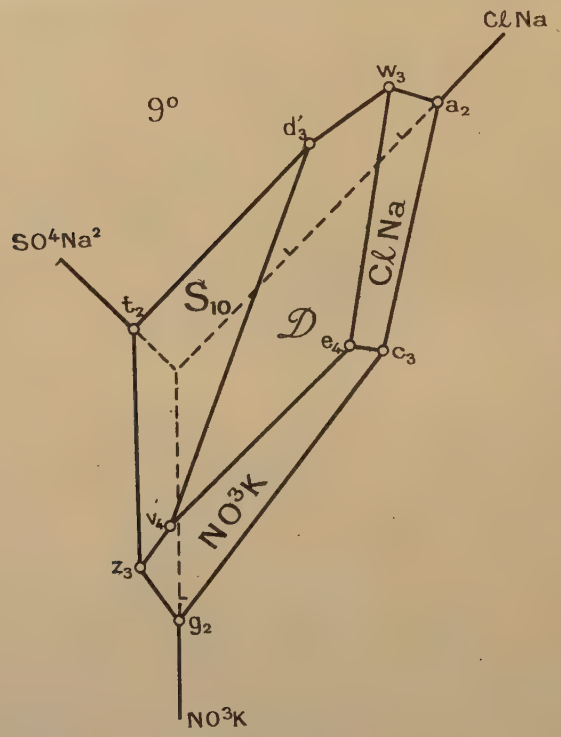

Fig. 24.

La face sel de Glauber continuant à grandir, le point d'_3 atteint le point w_3 à 7°2, température qui marque la disparition de la darapskite dans le système quaternaire des sels de sodium. Il apparaît immédiatement au-dessous de 7°2 deux nouveaux points, a'_3 et w_4, dont l'un w_4, représente une solution saturée de quatre sels. On a alors, sur le domaine du

nitrate de sodium, trois points de quatre sels disposés aux sommets de la face darapskite, comme on le voit sur la figure 25, établie pour la température de 5°.

Lorsque la température s'abaisse, la face darapskite dimi-

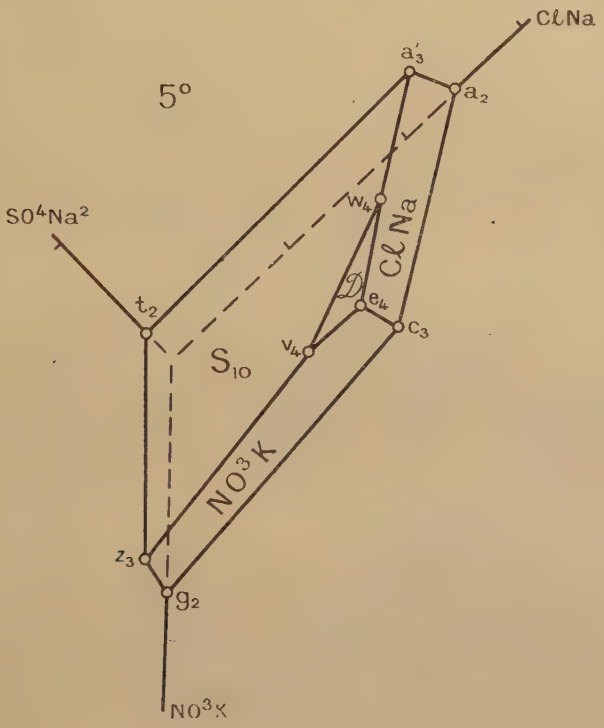

Fig. 25.

nue et elle disparaît à 3°4 ; à cette température on a une solution saturée de cinq sels :

$NO^3Na + ClNa + NO^3K +$ sel de Glauber + darapskite.

Intervalle 3°4-0°. — Au-dessous de 3°4, le domaine du nitrate de sodium se trouve, encore une fois, réduit à un polyèdre à six faces dont trois sont situées sur les faces du

prisme ; on a une seule solution saturée de quatre sels : NO^3Na, ClNa, NO^3K, sel de Glauber.

Le travail expérimental n'a pas été poursuivi au delà de 0°. La figure 26 se rapporte à cette dernière température.

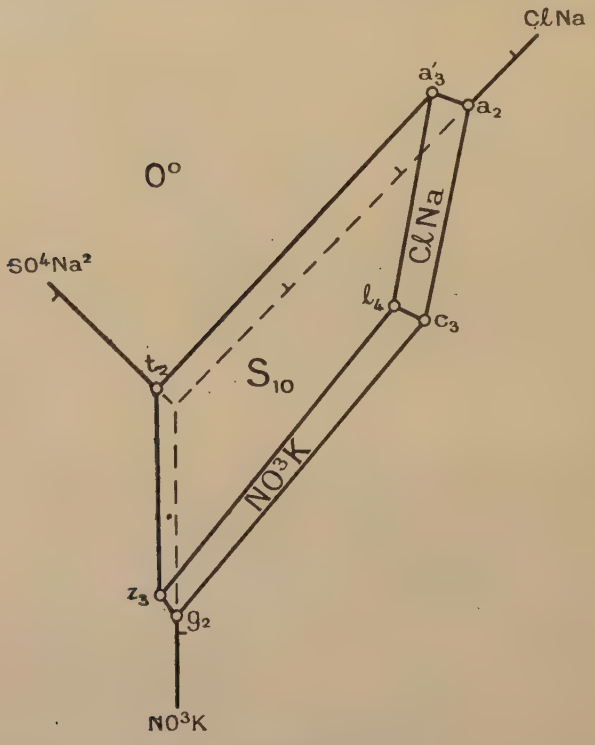

Fig. 26.

Résumé. — En résumé, le domaine du nitrate de sodium, dans le système quinaire, appartient successivement à neuf types lorsque la température s'abaisse de 90° jusqu'à 0° ; les températures de passage d'un type à l'autre sont :

$$74^0\,;\ 68^05\,;\ 60^0\,;\ 55^0;\ 13^0\,;\ 10^0;\ 7^02\,;\ 3^04\,;$$

A chacune de ces températures on a, soit une solution satu-

rée de cinq sels (55° et 3°4) dans le système quinaire proprement dit, soit une solution saturée de quatre sels (68°5, 60°, 10°, 7°2) dans l'un des systèmes quaternaires compris dans le système quinaire, soit enfin une solution saturée de trois sels (74° et 13°) dans un système ternaire.

Aux deux points de cinq sels (55° et 3°4) les apparences sont analogues : on voit une facette triangulaire du domaine du nitrate de sodium diminuer par abaissement de température, puis s'évanouir. La facette sulfate de sodium disparaît à 55° et la facette darapskite à 3°4. Il s'agit en réalité (nous aurons l'occasion d'y revenir) de phénomènes tout à fait différents. Le domaine du nitrate de sodium et celui du sulfate de sodium anhydre sont en contact vers les hautes températures ; 55° est la température de séparation de ces deux domaines. La température de 3°4 est, au contraire, la température de disparition de la darapskite, c'est-à-dire la température au-dessous de laquelle on ne peut plus observer ce sel double en équilibre stable avec une solution appartenant au système quinaire.

On remarquera que la darapskite qui apparaît à 74° existe dans un intervalle de température d'autant plus grand que les solutions sont plus complexes : elle disparaît à 13° dans le système H^2O — NO^3 — SO^4 — Na, à 10° dans le système H^2O — NO^3 — SO^4 — Na — K, à 7°2 dans le système H^2O — NO^3 — Cl — SO^4 — Na et à 3°4 seulement dans le système H^2O — NO^3 — Cl — SO^4 — Na — K.

III

Domaine du chlorure de sodium

Pour étudier le domaine du chlorure de sodium dans le système quinaire, nous orienterons le prisme de référence de manière à avoir devant nous la face carrée dont les sommets

sont NO^3Na, SO^4Na^2, SO^4K^2, NO^3K et en arrière de cette face l'arête ClNa — ClK. Nous ne laisserons subsister que le domaine du chlorure de sodium et une partie des trois arêtes du prisme qui sont issues du sommet chlorure de sodium. De cette manière, dans toutes les figures qui suivront, trois faces du domaine du chlorure de sodium seront cachées ; ce sont celles qui, faisant partie des faces du prisme, représentent des solutions saturées de chlorure de sodium seulement. Les autres faces, qui sont en nombre variable suivant la température, sont toutes visibles ; un point quelconque de l'une de ces faces représente une solution saturée de deux sels, l'un d'eux est toujours le chlorure de sodium et la nature du second est donnée par le symbole qui figure sur la face.

Equilibres à 90°. — La figure 27 représente le domaine du chlorure de sodium pour la température de 90°. On voit que ce sel peut, en présence de solutions saturées, exister en même temps que l'un des cinq sels : NO^3Na, NO^3K, ClK, SO^4Na^2, glasérite, suivant les faces notées NO^3Na, NO^3K, ClK, So, G.

Ces faces se coupent suivant sept lignes (a_3a_4, c_3a_4, a_4b_4, e_3b_4, b_4c_4, c_4d_3, c_4f_3), situées à l'intérieur du prisme et qui représentent sept séries de solutions saturées de trois phases solides.

Des douze sommets du domaine du chlorure de sodium, trois sont à l'intérieur du prisme ; les solutions correspondantes sont saturées de quatre sels :

a_4 ClNa + NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2
b_4 ClNa + NO^3K + SO^4Na^2 + glasérite
c_4 ClNa + NO^3K + ClK + glasérite

Nous avons déjà rencontré la solution a_4, saturée de nitrate de sodium, au début de l'étude du domaine de ce sel.

Il y a lieu de remarquer que le domaine du chlorure de sodium est plat, aucun point n'est très éloigné de la face du prisme dont les sommets sont : ClNa, ClK, NO^3Na, NO^3K,

autrement dit le rapport du sulfate aux autres sels reste toujours petit. Le même caractère se retrouvera pour toutes les températures.

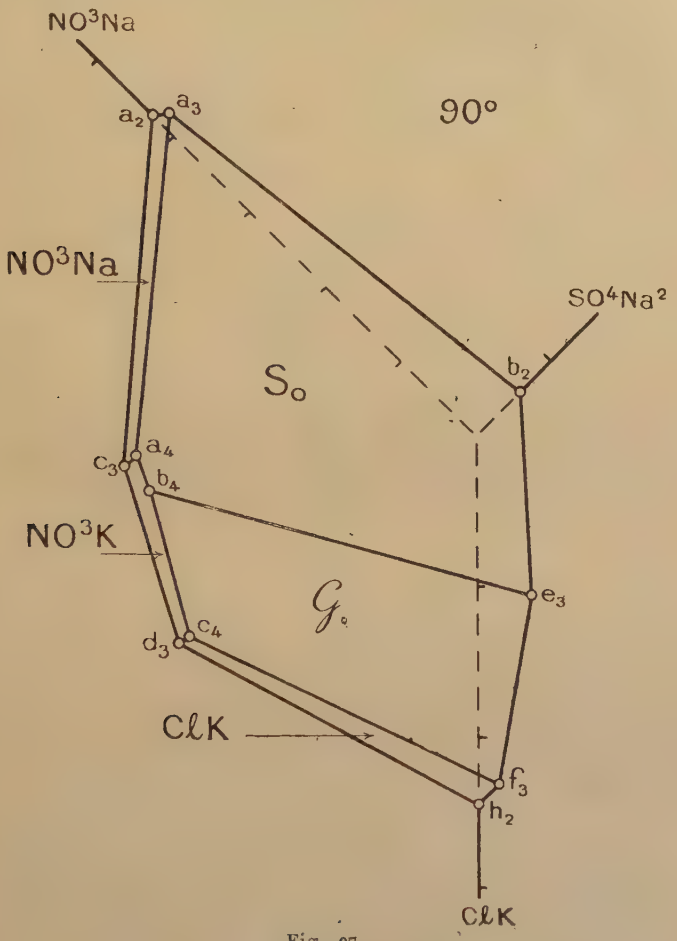

Fig. 27.

Intervalle 90°-55°. — De 90° jusqu'à 68°5 le domaine se modifie progressivement sans qu'il y ait aucun changement dans la nature des contacts des différentes faces. A 68°5 la

darapskite fait son apparition, le sommet a_3 disparaît et est remplacé par une facette triangulaire comme on le voit sur la figure 28 qui représente une partie du domaine du chlorure de sodium pour la température de 60°.

Par abaissement de température, la facette darapskite grandit ; le nouveau point de quatre sels o_4 ($ClNa + NO^3Na + SO^4Na^2$ + darapskite) se rapproche du point a_4 qu'il

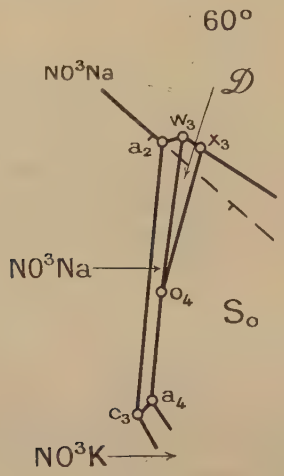

Fig. 28.

atteint à 55°, température à laquelle on a une solution saturée des cinq sels :

$$ClNa + NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2 + \text{darapskite.}$$

Au-dessus de 55°, et par rapport au domaine du chlorure de sodium, le couple NO^3Na SO^4Na^2 est stable et le couple NO^3K-darapskite est instable ; on le voit sur la figure 28.

Intervalle 55°-38°. — Le domaine du chlorure de sodium, dès que la température s'abaisse au-dessous de 55°, est du type représenté par la figure 29 (température 50°). Il présente encore six faces de deux sels, neuf lignes de trois sels et quatre points de quatre sels, mais les points a_4 et o_4 sont

remplacés par les points e_4 et f_4. Par rapport au domaine étudié, le couple NO^3Na-SO^4Na^2 est devenu instable et le couple NO^3K-darapskite est devenu stable. Nous avons donc

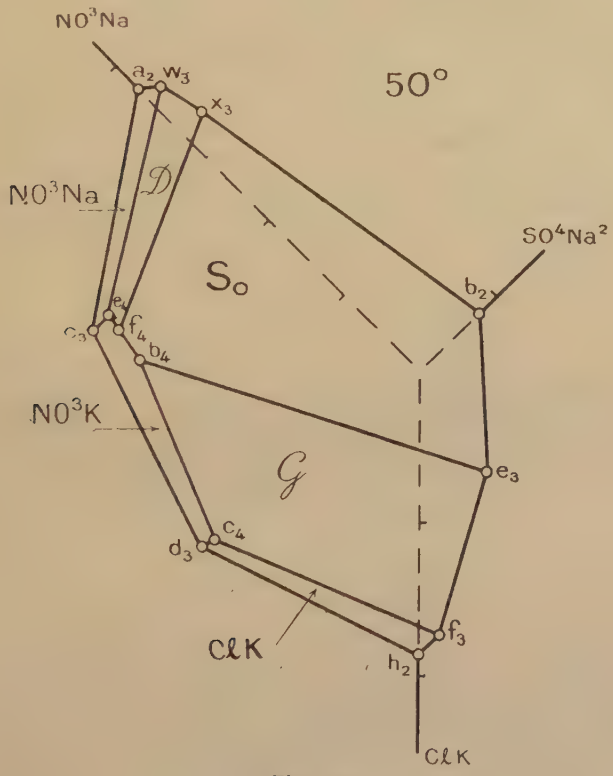

Fig. 29.

à 55° un point d'inversion sur la surface du domaine chlorure de sodium.

Rappelons que, par rapport au domaine du nitrate de sodium, 55° est la température de disparition de la facette du sulfate de sodium anhydre. Ce n'est pas la température de disparition de ce sel dans le prisme puisque nous le voyons intervenir ici au-dessous de 55°. Par refroidissement il y a

seulement séparation des domaines du nitrate de sodium et du sulfate de sodium anhydre à 55°.

A mesure que la température s'abaisse au-dessous de 55°, les points f_4 et b_4 et par suite les faces, notées D et G sur le domaine du chlorure de sodium, se rapprochent. A 38° les deux points f_4 et b_4 sont confondus et l'on a une nouvelle solution saturée de cinq sels :

ClNa + NO^3K + SO^4Na^2 + darapskite + glasérite.

Intervalle 38°-11°6. — Les points de quatre sels f_4 et b_4, qui disparaissent à 38°, sont remplacés par les points g_4 et h_4

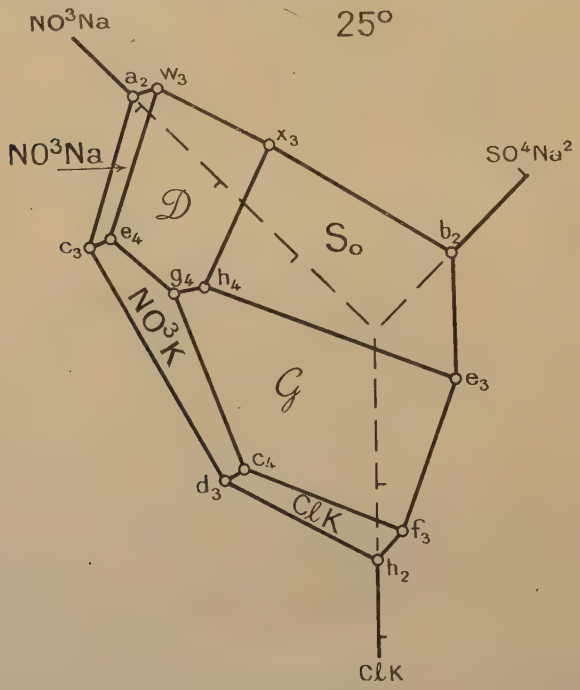

Fig. 30.

et les deux sels doubles, darapskite et glasérite, sont en équilibre avec des solutions saturées et du chlorure de sodium

solide, suivant la ligne g_4h_4, comme on le voit sur la figure 30, relative à la température de 25°. Instable au-dessus de 38°, le couple darapskite-glasérite devient stable au-dessous ; au contraire le couple nitrate de potassium-sulfate de

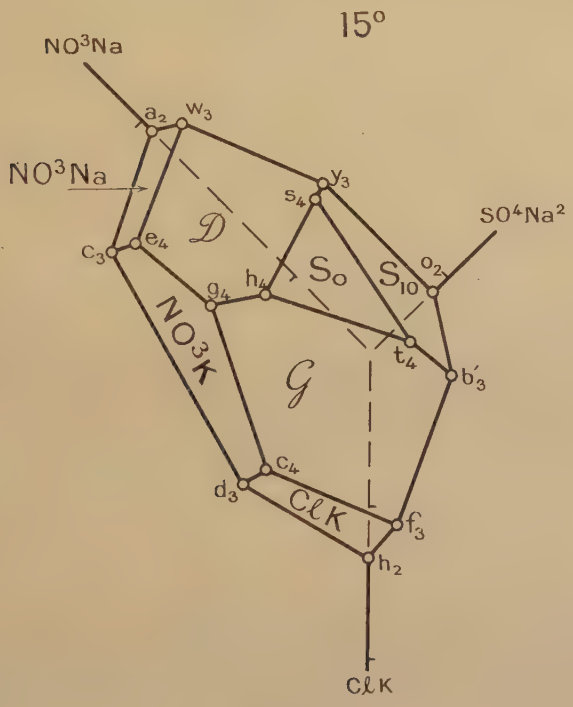

Fig. 31.

sodium anhydre, stable au-dessus de 38°, devient instable au-dessous. Le point de cinq sels à 38° est un point d'inversion sur le domaine du chlorure de sodium ; c'est également, si l'on considère l'ensemble du prisme, le dernier point de contact entre le domaine du nitrate de potassium et celui du sulfate de sodium anhydre qui sont séparés au-dessous de 38°.

De 38° à 17°9, il ne se produit que des modifications quantitatives du domaine.

Le sel de Glauber apparaît dans le prisme à 32°4 ; son domaine grandit à mesure que la température s'abaisse et à 17°9 il vient toucher le domaine du chlorure du sodium. Le point de contact est le sommet b_2 (voir fig. 30), qui est remplacé, dès que la température s'abaisse au-dessous de 17°9, par une troncature triangulaire qui croît rapidement. A 16°3 la facette sel de Glauber vient toucher la face glasérite au point e_3 (voir fig. 30), puis à 16° elle vient toucher la face darapskite en x_3.

La figure 31 montre le domaine du chlorure de sodium pour la température de 15°. Sur ce domaine, et à l'intérieur du prisme, on trouve sept faces de deux sels, douze lignes de trois sels et six points de quatre sels. La face triangulaire notée S_0, qui correspond à des solutions saturées de chlorure de sodium et de sulfate de sodium anhydre, ne touche aucune des faces du prisme.

La température s'abaissant toujours, la face sel de Glauber continue à croître rapidement aux dépens de la face sulfate de sodium anhydre. A 11°6 cette dernière face disparaît et les trois points de quatre sels $s_4h_4t_4$ sont réunis en un point de cinq sels :

$ClNa + SO^4Na^2 + SO^4Na^2, 10H^2O$ + darapskite + glasérite.

Ce point est non seulement le point de disparition de la face sulfate de sodium anhydre sur le domaine du chlorure de sodium, mais encore le point de disparition de ce sulfate anhydre dans le système quinaire. Au-dessous de 11°6, on ne peut plus observer d'équilibre stable en présence de SO^4Na^2 solide.

Intervalle 11°6-8°7. — La figure 32, établie pour 10°, montre que le domaine du chlorure de sodium se simplifie pour les températures inférieures à 11°6. Il n'y a plus que quatre points de quatre sels ; le point i_4 a remplacé les points $s_4h_4t_4$.

Par abaissement de température, les points i_4 et g_4 se rapprochent, puis se confondent à $8^{0}7$ en un nouveau point de cinq sels :

$ClNa + NO^3K + SO^4Na^2, 10H^2O$ + darapskite + glasérite.

En présence de solutions saturées et de chlorure de sodium solide, le couple des sels doubles, stable au-dessus de $8^{0}7$,

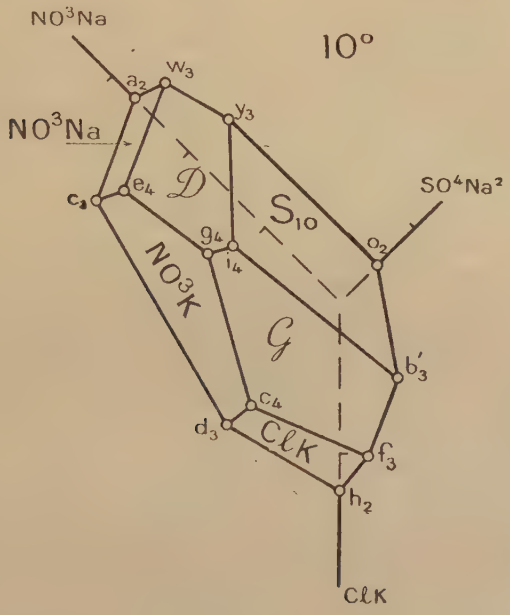

Fig. 32.

devient instable au-dessous; inversement le couple nitrate de potassium-sel de Glauber, instable au-dessus, devient stable au-dessous. Le nouveau point de cinq sels est donc un point d'inversion sur le domaine du chlorure de sodium; si l'on considère la totalité du prisme, c'est le point de séparation des domaines des deux sels doubles.

Intervalle $8^{0}7$-$3^{0}4$. — Le diagramme représenté figure 33 se rapporte à la température de 8^{0}; il montre quatre points

de quatre sels dont deux viennent de prendre naissance à $8^{0}7$.

Lorsque la température s'abaisse, la face du sel de Glauber continue à croître très rapidement aux dépens des faces adjacentes, spécialement de la face darapskite et de la face glasérite.

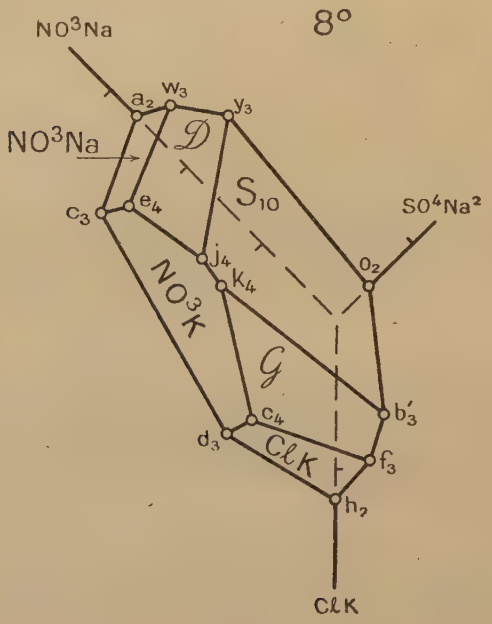

Fig. 33.

A $7^{0}2$ le point y_3 rejoint le point w_3 en un point de quatre sels dans le système quaternaire des sels de sodium. Ce point marque la disparition de la darapskite de ce système quaternaire. La face de la darapskite sur le domaine du chlorure de sodium prend dès lors une forme triangulaire, comme on le voit sur la figure 34, tracée pour la température de 5^{0}.

On remarquera que la face de la glasérite est un quadrila-

tère comme à 8°, mais que les deux points f_3 et b'_3 sont maintenant très voisins ; à la température de 4°4 ils se confondent et immédiatement au-dessous, la face glasérite devient triangulaire comme celle de la darapskite et il y a, par suite, six points de quatre sels sur le domaine du chlorure de sodium.

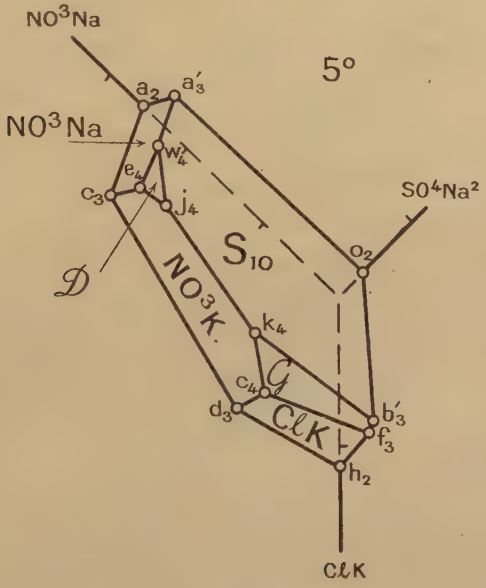

Fig. 34.

La facette darapskite, qui a continué à diminuer, disparaît à 3°4, température à laquelle on a un point de cinq sels :

$$ClNa + NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2, 10H^2O + \text{darapskite}.$$

Ce point, que l'on a déjà rencontré en faisant l'étude du domaine du nitrate de sodium, est la limite inférieure d'existence de la darapskite dans le système quinaire.

Intervalle 3°4-0°. — La figure 35 (température 3°) représente le domaine peu après la disparition de la darapskite.

La glasérite n'apparaît plus que suivant une petite face triangulaire qui s'évanouit, à son tour, à $1^{0}3$. A cette température, on a un dernier point de cinq sels, le sixième ; les solides à saturation sont :

$$ClNa + ClK + NO^{3}K + SO^{4}Na^{2}, 10H^{2}O + \text{glasérite.}$$

Ce point de disparition de la glasérite sur le domaine chlorure de sodium n'est pas le point de disparition de ce sel

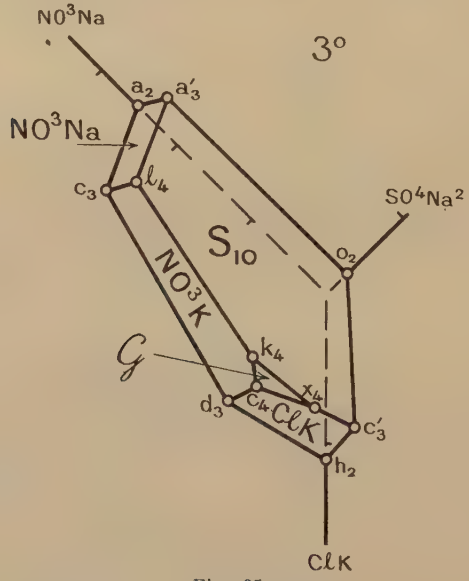

Fig. 35.

double dans le prisme, mais le point de séparation du domaine chlorure de sodium et du domaine glasérite.

Après la disparition de la glasérite, le domaine du chlorure de sodium se trouve simplifié ; il ne reste plus, comme on le voit sur la figure 36 (température 0^{0} (1)), que quatre

(1) En réalité, le domaine n'est du type représenté figure 36 que jusqu'à $+ 0^{0}2$. Car à $0^{0}2$, le dihydrate du chlorure de sodium apparaît sur le sommet ClNa et à $+ 0^{0}1$, il touche la face du sel de Glauber en O_{2}.

faces de deux sels, cinq lignes de trois sels et deux points de quatre sels.

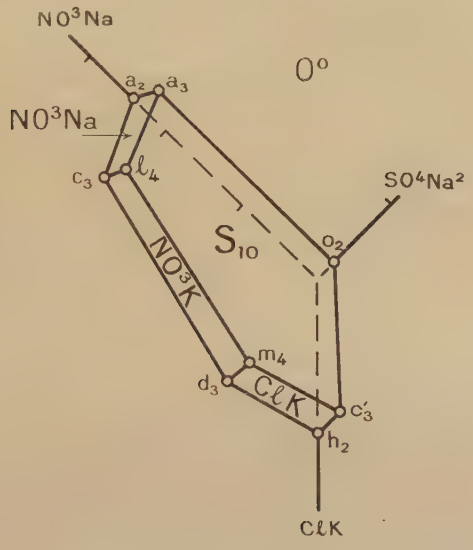

Fig. 36.

Résumé. — Lorsque la température varie depuis 90° jusqu'à 0° le domaine du chlorure de sodium dans le système quinaire appartient successivement à treize types différents ; les températures de passage sont :

68°5 ; 55° ; 38° ; 17°9 ; 16°3 ; 16° ; 11°6 ; 8°7 ; 7°2 ; 4°4 ; 3°4 ; 1°3.

A six de ces températures correspondent des points de cinq sels :

55° ; 38° ; 11°6 ; 8°7 ; 3°4 ; 1°3.

Du point de vue du domaine du chlorure de sodium, ces six points se répartissent en deux classes. A 55°, 38° et 8°7, on a des points d'inversion ; les trois autres sont des points de disparition : sulfate de sodium anhydre à 11°6, darapskite à 3°4, glasérite à 1°3.

Si l'on considère, au contraire, l'ensemble des phénomènes

dont la représentation est comprise dans le prisme, on trouve que les points de cinq sels se classent autrement : points de disparition et points de séparation de domaines. Il y a deux points de disparition : sulfate de sodium anhydre à 11°6 et darapskite à 3°4. Les quatre autres points sont des points de séparation, au refroidissement, de deux domaines :

NO^3Na et SO^4Na^2	à	55°
NO^3K et SO^4Na^2	à	38°
Darapskite et glasérite	à	8°7
ClNa et glasérite	à	1°3

IV

Domaine du nitrate de potassium

Pour étudier le domaine du nitrate de potassium, nous nous placerons à l'intérieur du trièdre formé par les trois arêtes du prisme de référence, issues du sommet nitrate de potassium. A toutes les températures, toutes les faces du domaine, situées à l'intérieur du prisme, c'est-à-dire les faces correspondant aux solutions saturées de deux sels, seront visibles ; au contraire les faces relatives aux solutions saturées uniquement de nitrate de potassium seront cachées.

A 90°, le domaine du nitrate de potassium, représenté figure 37, montre six faces de deux sels et quatre points de quatre sels. En présence de solutions saturées à 90°, le nitrate de potassium peut exister en même temps que l'un quelconque des six autres sels qui interviennent à cette température dans le système quinaire : NO^3Na, ClNa, ClK, SO^4Na^2, SO^4K^2, glasérite. Le domaine pour 90° est remarquablement plat ; la proportion de sulfate dans les solutions saturées de nitrate de potassium est toujours très faible.

De 90° à 60°, le domaine reste du même type. A 60°, le

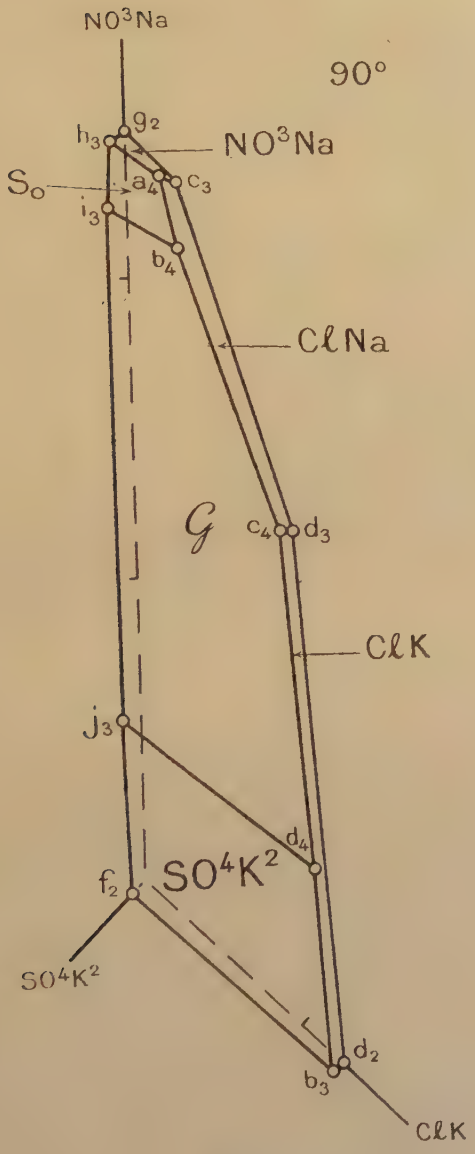
NO3Na
90°
g2
h3
NO3Na
So
a4
c3
i3
b4
ClNa
G
c4
d3
ClK
j3
d4
f2
SO4K2
SO4K2
d2
b3
ClK

Fig. 37.

domaine de la darapskite, qui existe dans le système quinaire depuis 74°, vient toucher le domaine du nitrate de potassium ; le sommet h_3 est remplacé par une facette triangulaire. La figure 38, tracée pour 57°, montre la disposition des différentes faces dans la région où s'est produite la modification.

Par abaissement de température, la facette darapskite grandit et à 55°, ellle vient toucher la face chlorure de

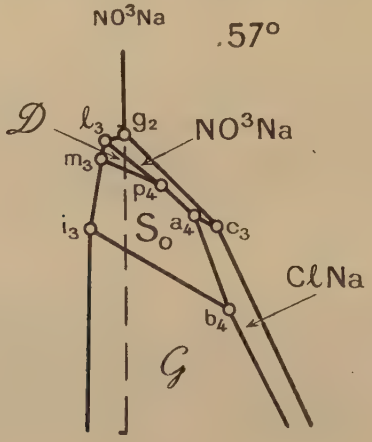

Fig. 38.

sodium en un point de cinq sels formé par la réunion de p_4 et a_4. Au-dessous de 55°, les faces nitrate de sodium et sulfate de sodium ne sont plus en contact; au contraire les faces darapskite et chlorure de sodium se touchent, comme on le voit sur la figure 39, qui se rapporte à 50°. Le point de cinq sels à 55° est donc un point d'inversion sur le domaine du nitrate de potassium ; nous l'avons vu précédemment comme point d'inversion sur le domaine du chlorure de sodium et comme point de disparition sur le domaine du nitrate de sodium. C'est en réalité le point où le domaine du nitrate de sodium et celui du sulfate de sodium anhydre, qui

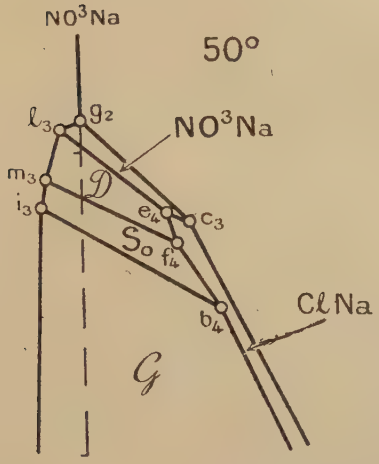

Fig. 39.

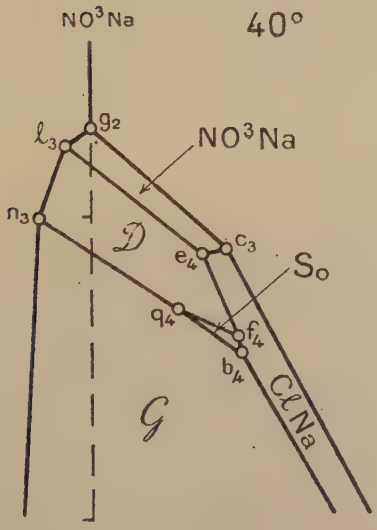

Fig. 40

sont en contact vers les hautes températures, se séparent lorsque la température s'abaisse au-dessous de 55°.

De 55° à 44°, le domaine reste du même type, celui représenté par la figure 39. A 44° les points i_3 et m_3 se réunissent et dès lors la face darapskite et la face glasérite sont en contact et corrélativement la face sulfate de sodium anhydre est triangulaire et sans contact avec la surface du prisme, comme on le voit sur la figure 40 (température 40°). On a, à ce moment, six points de quatre sels sur la surface du domaine nitrate de potassium.

La face sulfate de sodium anhydre, diminuant par abaissement de température, disparaît à 38° ; les points b_4, f_4, q_4 sont alors réunis en un point de cinq sels, qui est un point de disparition sur le domaine du nitrate de potassium. Nous avons vu précédement que c'est un point d'inversion sur le domaine chlorure de sodium. Si l'on considère l'ensemble du prisme, c'est le point où les deux domaines nitrate de potassium et sulfate de sodium anhydre se séparent.

De 38° à 17°6 le domaine est du type représenté figure 41 (température 25°) ; il ne montre plus que quatre solutions de quatre sels. Ce type du domaine est analogue à celui des températures les plus élevées, 90° à 60°, mais le sulfate de sodium anhydre est remplacé par la darapskite.

A 17°6 le domaine du sel de Glauber vient toucher celui du nitrate de potassium au point n_3 ; immédiatement après, ce sommet est remplacé par une facette triangulaire ; la figure 42 montre le domaine qui correspond à 15°. La facette sel de Glauber continuant à croître, les points o_3 et l_3 se réunissent à 10°, puis le contact des deux faces nitrate de sodium et sel de Glauber se fait suivant une ligne z_3v_4 ; on a alors sur le domaine (non figuré) six points de quatre sels (d_4, c_4, g_4, e_4, u_4, v_4).

Au-dessous de 10°, le point u_4 continue à se rapprocher du point g_4 ; il l'atteint à 8°7 ; on a un point de cinq sels qui est un point d'inversion sur le domaine du nitrate de potassium. Nous avons précédemment rencontré ce point comme point d'inversion sur le domaine du chlorure de sodium ;

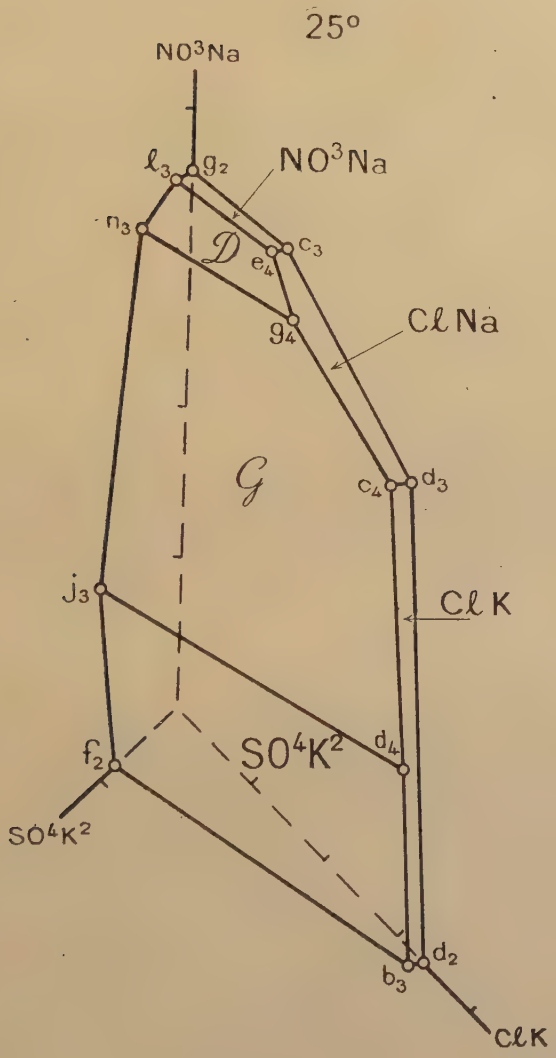
25°
NO3Na
l3
g2
NO3Na
n3
D
e4
c3
g4
ClNa
G
c4
d3
j3
ClK
f2
SO4K2
d4
SO4K2
d2
b3
ClK

Fig. 41.

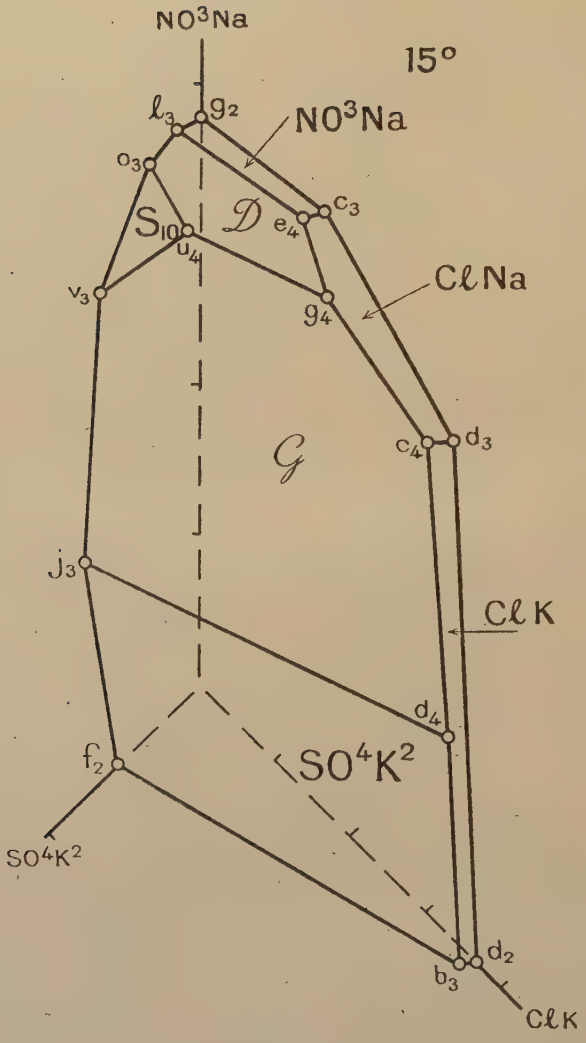
NO3Na
15°
NO3Na
ClNa
ClK
SO4K2
SO4K2
ClK
G
D
S10
l3
g2
o3
c3
e4
u4
v3
g4
c4
d3
j3
d4
f2
d2
b3

Fig. 42.

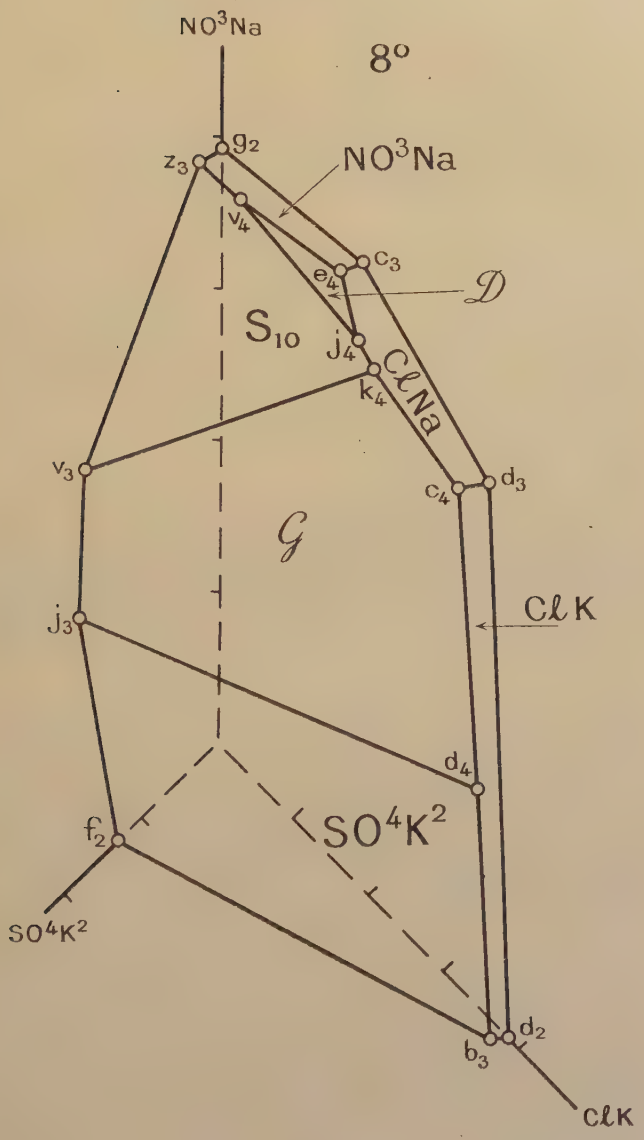
NO3Na
8°
g2
z3
NO3Na
v4
c3
e4
D
S10
j4
ClNa
k4
v3
c4
d3
G
ClK
j3
d4
f2
SO4K2
SO4K2
d2
b3
ClK

Fig. 43.

8°7 est la température au-dessous de laquelle le domaine de la glasérite et le domaine de la darapskite se trouvent séparés.

De 8°7 à 3°4, le domaine est du type représenté figure 43 (température 8°). On remarquera que la face de la darapskite est devenue triangulaire, que les faces des deux sels doubles sont séparées, que celles du chlorure de sodium et du sel de Glauber sont en contact.

A 3°4 la facette darapskite disparaît; nous avons déjà vu disparaître à la même température deux autres facettes notées darapskite, l'une appartenant au domaine du nitrate de sodium, l'autre au domaine du chlorure de sodium. La température de 3°4 est la limite inférieure d'existence de la darapskite en présence de solutions saturées du système quinaire.

La darapskite ayant disparu, le domaine a l'aspect représenté figure 44 (température 3°). On remarquera qu'il n'y a plus que quatre solutions saturées de quatre sels, qu'il y a contact entre le chlorure de sodium et la glasérite et pas de contact entre le chlorure de potassium et le sel de Glauber. Le domaine reste du même type jusqu'à 1°3.

Au-dessous de 1°3, le domaine est analogue à celui représenté figure 45 et qui correspond à 0°. Le chlorure de potassium et le sel de Glauber sont maintenant en contact, tandis que le chlorure de sodium et la glasérite sont séparés. Le point de cinq sels à 1°3, qui apparaît comme point d'inversion sur le domaine du nitrate de potassium et comme point de disparition sur le domaine du chlorure de sodium, est, en considérant l'ensemble des équilibres, le point de séparation du domaine du chlorure de sodium et du domaine de la glasérite.

Résumé. — Entre 90° et 0° le domaine du nitrate de potassium appartient à dix types différents; les températures de passage sont 60°, 55°, 44°, 38°, 17°6, 10°, 8°7, 3°4, 1°3. Sur le domaine il y a cinq points de cinq sels; le sulfate de

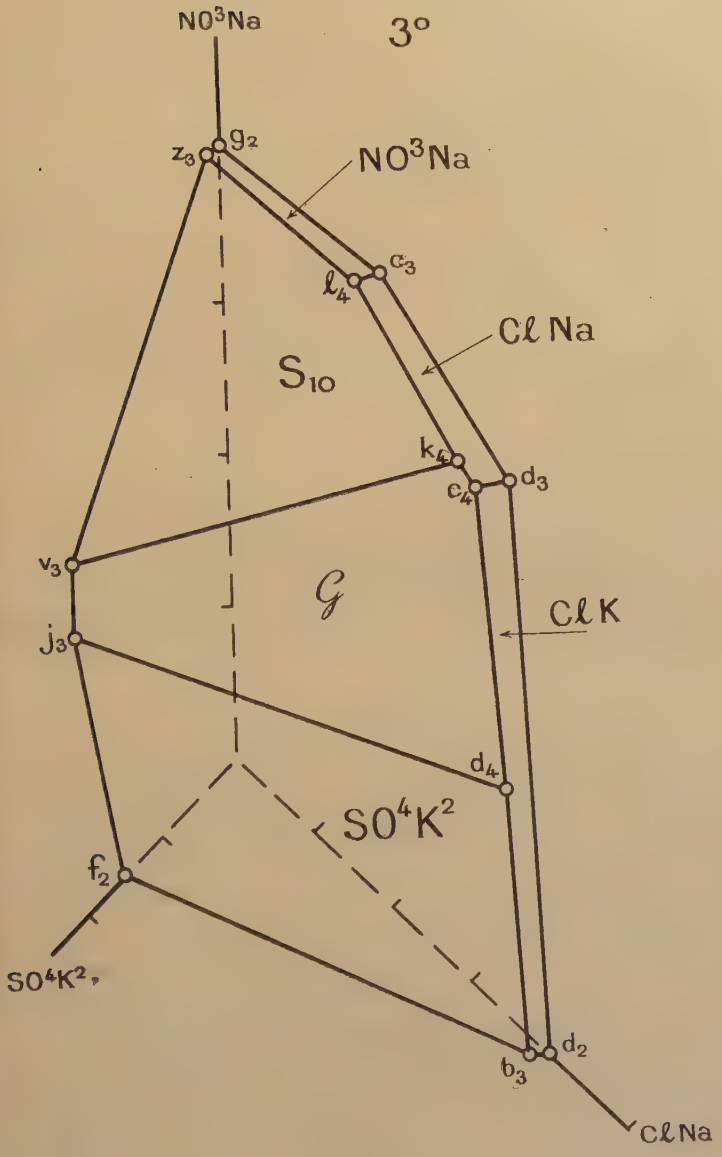
NO3Na
3°
z3
g2
NO3Na
c3
l4
Cl Na
S10
k4
d3
c4
v3
G
Cl K
j3
d4
SO4K2
f2
SO4K2
d2
b3
Cl Na

Fig. 44.

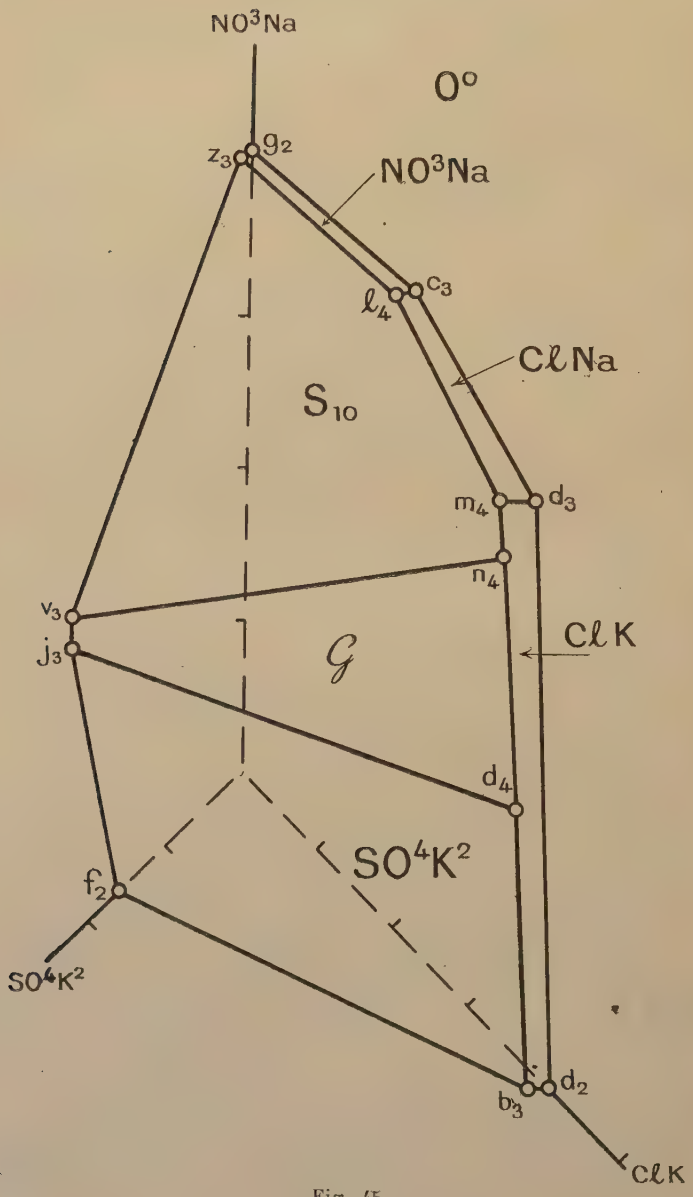
NO3Na
0°
z3
g2
NO3Na
c3
l4
ClNa
S10
m4
d3
n4
v3
j3
G
ClK
d4
SO4K2
f2
SO4K2
b3
d2
ClK

Fig. 45.

sodium anhydre disparaît à 38° et la darapskite à 3°4 ; les trois autres points : 55°, 8°7, 1°3, sont des points d'inversion.

Par rapport au prisme entier et par abaissement de température seul le point à 3°4 est un point de disparition (darapskite), les quatre autres sont des points de séparation de deux domaines.

V

Etude d'ensemble

Diagramme des densités. — Pour chaque solution saturée de quatre sels, on a porté la température en abscisse et la densité absolue en ordonnée et l'on a réuni par une courbe les points qui représentent des solutions saturées des mêmes phases solides. Le diagramme ainsi obtenu, figure 46, montre 24 courbes qui représentent les 24 séries de solutions saturées de quatre sels qui existent, dans le système quinaire, pour l'intervalle de température étudié (90°-0°). Le symbole qui accompagne chaque courbe est celui qui a été employé précédemment pour désigner, dans les représentations isothermes, des points de quatre sels appartenant à la même série.

Les points de cinq sels, au nombre de six, apparaissent nettement sur le diagramme ; en chacun de ces points (55°, 38°, 11°6, 8°7, 3°4, 1°3) il y a réunion de cinq lignes de quatre sels.

Certaines séries de solutions saturées de quatre sels existent dans tout l'intervalle étudié ; les autres ont, soit une limite inférieure de température, soit une limite supérieure, soit les deux (Il s'agit évidemment des limites pour les équilibres stables).

On voit sur le diagramme que lorsqu'une ligne de quatre sels est limitée vers les basses températures, elle aboutit toujours à un point de cinq sels. Vers les hautes températures, au contraire, une ligne peut, soit aboutir à un point de

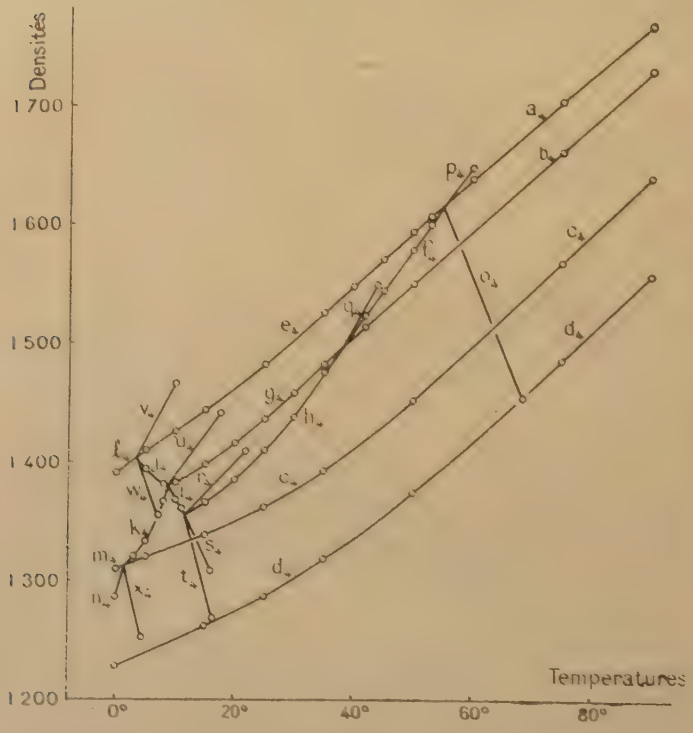

Fig. 46.

cinq sels, soit s'arrêter brusquement. Ces points d'arrêt, qui sont au nombre de dix sur le diagramme, sont les points de quatre sels des systèmes quaternaires compris dans le système quinaire.

Les points à 68°5, 16° et 7°2, appartenant au système H^2O — NO^3 — Cl — SO^4 — Na sont les points d'arrêts des lignes o_4, s_4, w_4. Les points à 60°, 44°, 21°8, 17°6, 10° du sys-

tème H^2O — NO^3 — SO^4 — Na — K limitent les lignes p_4, q_4, r_4, u_4, v_4. Les points à 16°3 et 4°4, provenant du système H^2O — Cl — SO^4 — Na — K, sont points d'arrêts pour t_4 et x_4. (Il n'y a pas de points de quatre sels dans le système H^2O — NO^3 — Cl — SO^4 — K, ni dans le système H^2O — NO^3 — Cl — Na — K).

Quelques couples de lignes du diagramme des densités se coupent ; dans ce cas le point d'intersection ne représente évidemment pas une solution particulière, mais deux solutions, saturées de deux groupes différents de quatre sels, ayant la même densité à une température particulière.

Le tableau A donne, pour chacune des 24 séries de solutions saturées de quatre sels, le symbole, la nature des phases solides et les températures qui limitent l'existence de la série.

Tableau A

Solutions saturées de quatre phases solides.

a_4	NO^3Na + NO^3K + ClNa + SO^4Na^2	> 90°	à	55°
b_4	NO^3K + ClNa + SO^4Na^2 + Glasérite	> 90°	à	38°
c_4	NO^3K + ClNa + ClK + Glasérite	> 90°	à	1°3
d_4	NO^3K + ClK + SO^4K^2 + Glasérite	> 90°	à	< 0°
e_4	NO^3Na + NO^3K + ClNa + Darapskite	55°	à	3°4
f_4	NO^3K + ClNa + SO^4Na^2 + Darapskite	55°	à	38°
g_4	NO^3K + ClNa + Darapskite + Glasérite	38°	à	8°7
h_4	ClNa + So^4Na^2 + Darapskite + Glasérite	38°	à	11°6
i_4	ClNa + sel de Glauber + Darapskite + Glasérite	11°6	à	8°7
j_4	NO^3K + ClNa + sel de Glauber + Darapskite	8°7	à	3°4
k_4	NO^3K + ClNa + sel de Glauber + Glasérite	8°7	à	1°3
l_4	NO^3Na + NO^3K + ClNa + sel de Glauber	3°4	à	< 0°
m_4	NO^3K + ClNa + ClK + sel de Glauber	1°3	à	< 0°
n_4	NO^3K + ClK + sel de Glauber + Glasérite	1°3	à	< 0°
o_4	NO^3Na + ClNa + SO^4Na^2 + Darapskite	68°5	à	55°
p_4	NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2 + Darapskite	60°	à	55°
q_4	NO^3K + SO^4Na^2 + Darapskite + Glasérite	44°	à	38°
r_4	SO^4Na^2 + sel de Glauber + Darapskite + Glasérite	21°8	à	11°6
s_4	ClNa + SO^4Na^2 + sel de Glauber + Darapskite	16°0	à	11°6
t_4	ClNa + SO^4Na^2 + sel de Glauber + Glasérite.	16°3	à	11°9
u_4	NO^3K + sel de Glauber + Darapskite + Glasérite	17°6	à	8°7
v_4	NO^3Na + NO^3K + sel de Glauber + Darapskite	10°	à	3°4
w_4	W^4NO^3Na + ClNa + sel de Glauber + Darapskite	7°2	à	3°4
x_4	X^4ClNa + ClK + sel de Glauber + Glasérite.	4°4	à	1°3

TABLEAU B. — *Coexistences dans le système quinaire entre 90° et 0°.*

	NO^3Na	NO^3K	$ClNa$	ClK	SO^4Na^2	SO^4K^2	$SO^4Na^2, 10H^2O$	Darapskite
Glasérite .	ne peuvent coexister	> 90° à < 0°	> 1°3	> 90° à < 0°	> 11°6	> 90° à < 0°	< 30°9	44° à 8°7
Darapskite .	74° à 3°4	60° à 3°4	68°5 à 3°4	ne peuvent coexister	74° à 11°6	ne peuvent coexister	24°3 à 3°4	
$SO^4Na^2, 10H^2O$	< 13°	< 17°6	< 17°9	< 4°4	32°4 à 11°6	< 1°8		
SO^4K^2. . .	ne peuvent coexister	> 90° à < 0°	ne peuvent coexister	> 90° à < 0°	ne peuvent coexister			
SO^4Na^2 . .	> 55°	> 38°	> 11°6	ne peuvent coexister				
ClK . . .	ne peuvent coexister	> 90° à < 0°	> 90° à < 0°					
ClNa . . .	> 90° à < 0°	> 90° à < 0°						
NO^3K. . .	> 90° à < 0°							

Sur le tableau B, on voit si deux quelconques des neuf phases solides qui interviennent dans les équilibres peuvent coexister en présence de solutions saturées et dans quel intervalle de température.

Il y a intérêt à utiliser ce tableau si l'on veut tracer, même schématiquement, les domaines des sels autres que ceux étudiés précédemment.

Diagrammes des concentrations. — On peut tracer, et nous l'avons fait au cours du travail expérimental, des diagrammes de concentrations.

Pour chaque solution saturée de quatre sels on portera la température en abscisse et en ordonnée la concentration de la solution, en chlore par exemple. Comme la concentration peut s'exprimer de diverses manières et que la solution renferme NO^3, Cl, SO^4, Na et K, on peut tracer un grand nombre de diagrammes. Tous ces diagrammes, que nous ne reproduisons pas, sont analogues au diagramme des densités, mais bien moins clairs, en raison du voisinage de certaines lignes. Pour déterminer, par interpolation graphique, la composition d'une solution saturée de quatre sels à une température quelconque, il est nécessaire de disposer d'au moins quatre diagrammes tracés à grande échelle (par exemple $(NO^3)^2$, Cl^2, SO^4, Na^2, K^2 et H^2O en radicaux et mol. g. pour une mol. g. de sels).

Données numériques. — Nous avons rassemblé, dans le grand tableau C, les déterminations expérimentales, compositions et densités, faites sur les solutions saturées de quatre sels, et ajouté quelques compositions, déterminées par interpolation, qui nous ont servi pour établir les surfaces isothermes données précédemment ; ces dernières compositions sont signalées par un astérisque.

On trouve dans le tableau les compositions, pour 100 g. de solution puis pour 100 g. d'eau, exprimées à l'aide de quatre sels simples dont le choix présente évidemment une

Système quinaire :

Température	Compositions pour 100 g. de solution							Poids spécifique
	NO^3Na	ClNa	SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2	H^2O	
				Compositions des solutions				
				a_4 — Solution saturée d				
90°	33,0	3,23	1,03	45,1	—	—	17,6	1.766
75	32,2	3,91	1,13	40,1	—	—	22,6	1.703
* 66 5	32,5	4,5	1,2	36,1	—	—	25,7	1.666
60	32,6	5,10	1,20	32,9	—	—	28,2	1.638
* 57	32,5	5,35	1,25	31,7	—	—	29,2	1.624
				b_4 — Solution saturée				
90°	27,4	4,40	1,28	47,0	—	—	19,9	1.728
75	26,1	5,52	1,42	41,6	—	—	25,4	1.660
* 57	24,8	7,45	1,75	33,0	—	—	32,9	1 580
50	24,3	8,43	1,88	29,6	—	—	35,8	1.550
42	22,8	9,74	2,19	25,9	—	—	39,4	1.514
* 40	22,4	10,1	2,3	25,0	—	—	40,2	1.505
				c_4 — Solution saturée				
90°	8,45	9,97	0,78	55,3	—	—	25,5	1.638
75	5,55	12,14	0,91	49,3	—	—	32,1	1.567
50	2,74	16,7	1,09	35,7	—	—	43,7	1.452
35	0,79	19,4	1,34	28,1	—	—	50,4	1.393
25	—	20,5	1,53	23,3	0,28	—	54,4	1.362
15	—	21,2	1,81	18,4	0,78	—	57,8	1.338
* 10	—	21,4	2,0	16,3	1,05	—	59,3	1.328
* 8	—	21,5	2,05	15,6	1,05	—	59,8	1.324
5	—	21,7	2,14	14,4	1,11	—	60,7	1.320
* 3	—	21,7	2,3	13,5	1,2	—	61,2	1.316

— Cl — SO^4 — Na — K.

sitions pour 100 g. d'eau				Compositions en mol., pour 1 mol. g. de sels					
SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2	$(NO^3)^2$	Cl^2	SO^4	Na^2	K^2	H^2O
tre phases solides.									
^2K + ClNa + SO^4Na^2.									
5,85	257,2	—	—	0,923	0,061	0,016	0,507	0,493	2,15
4,98	177,5	—	—	0,903	0,078	0,018	0,537	0,462	2,93
4,67	140,5	—	—	0,885	0,095	0,020	0,570	0,430	3,45
4,26	116,8	—	—	0,872	0,107	0,021	0,599	0,401	3,85
4,25	108,5	—	—	0,866	0,112	0,022	0,609	0,391	4,04
a + SO^4Na^2 + Glasérite.									
6,43	236,1	—	—	0,894	0,085	0,020	0,472	0,528	2,51
5,6	163,9	—	—	0,863	0,113	0,024	0,504	0,496	3,39
5,3	100,3	—	—	0,804	0,165	0,031	0,578	0,422	4,71
5,25	82,7	—	—	0,772	0,193	0,035	0,609	0,391	5,30
5,55	65,6	—	—	0,726	0,231	0,043	0,645	0,355	6,07
5,7	62,2	—	—	0,714	0,241	0,045	0,653	0,347	6,28
a + ClK + Glasérite.									
3,05	216,8	—	—	0,781	0,206	0,013	0,339	0,661	3,42
2,8	153,4	—	—	0,714	0,270	0,017	0,371	0,630	4,62
2,50	81,7	—	—	0,561	0,416	0,022	0,485	0,515	7,07
2,66	55,9	—	—	0,451	0,519	0,030	0,563	0,437	8,77
2,81	42,9	0,51	—	0,380	0,585	0,035	0,614	0,386	9,94
3,13	31,9	1,35	—	0,314	0,642	0,044	0,668	0,332	11,06
3,4	27,4	1,77	—	0,283	0,668	0,049	0,692	0,308	11,57
3,4	26,0	1,76	—	0,272	0,678	0,050	0,703	0,297	11,77
3,52	23,7	1,83	—	0,254	0,692	0,054	0,719	0,281	12,06
3,8	22,1	2,0	—	0,241	0,704	0,055	0,728	0,272	12,23

Température	Compositions pour 100 g. de solution							Poids spécifique
	NO^3Na	$ClNa$	SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2	H^2O	
				d_4 — Solution saturée d				
90°	8,16	—	—	46,6	13,26	0,87	31,1	1.556
75	7,72	—	—	37,1	16,0	1,05	38,1	1.485
50	9,36	—	—	18,5	20,6	1,26	50,3	1.374
35	10,31	—	—	8,45	22,6	1,45	57,2	1.318
25	10,87	—	—	2,85	23,3	1,58	61,4	1.287
15	9,94	0,04	1,36	—	23,5	—	65,1	1.262
* 8	7,85	1,7	1,4	—	21,5	—	67,6	1.245
* 5	7,2	2,25	1,45	—	20,6	—	68,5	1.239
* 3	6,7	2,7	1,5	—	20,0	—	69,1	1.234
0	6,08	3,30	1,50	—	19,1	—	70,1	1.228
				e_4 — Solution saturée de				
53°		5,82						1.606
50	31,9	6,11	1,26	28,5	—	—	32,2	1.594
45	31,2	6,81	1,28	26,3	—	—	34,4	1.571
40	30,0	7,51	1,41	24,4	—	—	36,6	1.548
35	29,7	8,31	1,38	21,8	—	—	38,9	1.526
25	27,5	10,06	1,54	17,5	—	—	43,4	1 482
15	25,0	11,89	1,80	13,5	—	—	47,8	1.444
10	23,6	12,86	1,97	11,7	—	—	49,9	1.426
* 9	23,2	13,05	2,0	11,35	—	—	50,4	1.422
* 8	22,9	13,25	2,05	11,0	—	—	50,8	1 419
5	21,8	13,82	2,19	10,25	—	—	51,9	1.410
				f_4 — Solution saturée d				
53°	31,1	6,10	1,37	30,0	—	—	31,5	1.600
50	29,3	6,84	1,53	28,9	—	—	33,4	1.578
45	26,4	8,25	1,81	26,8	—	—	36,7	1 544
42	24,5	9,14	2,05	25,6	—	—	38,6	1.523
* 40	23,3	9,8	2,2	24,9	—	—	39,9	1.510
				g_4 — Solution saturée d				
35°	21,1	11,1	2,48	22,5	—	—	42,9	1.482
30	19,3	12,2	2,78	20,4	—	—	45,4	1.458
25	17,5	13,3	3,03	18,2	—	—	48,0	1.436
20	15,7	14,4	3,41	16,2	—	—	50,3	1.416
15	14,0	15,3	3,79	14,4	—	—	52,5	1.399
10	12,5	16,2	4,24	12,6	—	—	54,5	1.384

itions pour 100 g. d'eau				Composition en mol., pour 1 mol. g. de sels					
SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2	$(NO^3)^2$	Cl^2	SO^4	Na^2	K^2	H^2O
+ SO^4K^2 + Glasérite.									
—	149,9	42,6	2,78	0,748	0,239	0,013	0,129	0,871	4,64
—	97,2	41,9	2,74	0,670	0,313	0,017	0,133	0,867	6,19
—	36,9	41,0	2,51	0,502	0,473	0,025	0,188	0,812	9,55
—	14,8	39,4	2,54	0,391	0,577	0,032	0,231	0,769	12,12
—	4,63	37,9	2,57	0,321	0,642	0,037	0,263	0,737	14,01
2,09	—	36,2	—	0,258	0,699	0,042	0,302	0,698	15,98
2,1	—	31,8	—	0,216	0,737	0,047	0,329	0,671	17,44
2,1	—	30,1	—	0,200	0,750	0,050	0,343	0,657	18,10
2,1	—	29,0	—	0,191	0,760	0,050	0,352	0,648	18,55
2,14	—	27,2	—	0,177	0,771	0,052	0,368	0,632	19,23
K + ClNa + Darapskite.									
3,92	88,5	—	—	0,843	0,134	0,023	0,638	0,362	4,59
3,71	76,4	—	—	0,823	0,153	0,024	0,659	0,341	5,01
3,85	66,6	—	—	0,800	0,173	0,027	0,675	0,325	5,48
3,56	56,0	—	—	0,777	0,196	0,027	0,703	0,297	5,95
3,56	40,2	—	—	0,719	0,249	0,032	0,750	0,250	6,98
3,76	28,3	—	—	0,651	0,310	0,039	0,796	0,204	8,09
3,96	23,5	—	—	0,613	0,343	0,043	0,819	0,181	8,64
3,97	22,5	—	—	0,604	0,350	0,046	0,823	0,177	8,72
4,04	21,7	—	—	0,597	0,357	0,046	0,826	0,174	8,86
4,22	19,7	—	—	0,572	0,378	0,049	0,838	0,162	9,22
a + SO^4Na^2 + Darapskite.									
4,34	95,1	—	—	0,843	0,133	0,024	0,623	0,377	4,45
4,59	86,4	—	—	0,820	0,152	0,028	0,628	0,372	4,83
4,92	72,9	—	—	0,776	0,190	0,034	0,643	0,357	5,49
5,30	66,3	—	—	0,745	0,215	0,040	0,652	0,348	5,90
5,5	62,4	—	—	0,725	0,233	0,042	0,658	0,342	6,19
a + Darapskite + Glasérite.									
5,78	52,5	—	—	0,677	0,272	0,050	0,680	0,320	6,85
6,13	44,8	—	—	0,634	0,308	0,058	0,702	0,298	7,46
6,32	38,0	—	—	0,589	0,346	0,065	0,725	0,275	8,12
6,79	32,3	—	—	0,541	0,384	0,075	0,749	0,251	8,74
7,22	27,4	—	—	0,493	0,421	0,086	0,772	0,228	9,37
7,79	23,2	—	—	0,447	0,455	0,098	0,794	0,206	9,95

Température	Compositions pour 100 g. de solution							Poids spécifique	
	NO^3Na	ClNa	SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2	H^2O		
					h_4 — Solution saturée de ClN				
35°	20,6	11,3	2,61	22,2	—	—	43.4	1 476	4
30	17,8	13,1	3,19	18,5	—	—	47,4	1.438	3
25	15,3	14,5	3,79	15.8	—	—	50,7	1.410	3
20	12.8	15,8	4,48	13,2	—	—	53,8	1.385	2
15	10,8	16,8	5,23	11,1	—	—	56,1	1.367	1
					i_4 — Solution saturée de ClNa + SO^4				
11°	10,0	17,1	5 51	10,2	—	—	57,1	1.361	1
10	10,9	16,8	5,01	11,1	—	—	56,2	1.368	1
					j_4 — Solution saturée de NO^3K +				
8°	13 3	16,1	4.01	11,9	—	—	54.7	1.381	
5	18,3	14,9	2.82	10,4	—	—	53,6	1.394	
					k_4 — Solution saturée de NO^3				
8°	9,81	17,4	4,12	12,5	—	—	56,2	1.367	
5	3,04	20,6	3,19	13,7	—	—	59,5	1.333	
3	0,64	21,9	2,63	14,1	—	—	60,8	1.320	
					l_4 — Solution saturée de NO^3				
3°	21,2	14,2	2,2	9,6	—	—	52.8	1.402	1
0	20,7	14,9	1,58	8,79	—	—	54,0	1.391	3
					m_4 — Solution saturée de NO^3				
0°	10,8	14,9	1,96	—	10,4	—	62,0	1.309	1
					n_4 — Solution saturée de NO^3				
0°	8,98	12,4	2,11	—	12,0	—	64,4	1.286	1

positions pour 100 g. d'eau					Composition en mol., pour 1 mol. g. de sels					
Na	SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2	$(NO^3)^2$	Cl^2	SO^4	Na^2	K^2	H^2O
Na^2 + Darapskite + Glasérite.										
,1	6,01	51,1	—	—	0,667	0,280	0,053	0,683	0,317	6,97
,5	6,72	39,0	—	—	0,594	0 338	0,068	0,723	0,277	7,96
,6	7,48	31,1	—	—	0,527	0,389	0,084	0,755	0,245	8,84
,4	8,34	24,5	—	—	0,457	0,440	0,103	0,788	0,212	9,71
,9	9,32	19,8	—	—	0,396	0,481	0,123	0,816	0,184	10,42
H^2O + Darapskite + Glasérite.										
,0	9,65	17,9	—	—	0,371	0,497	0,132	0,828	0,172	10,75
,9	8,91	19,7	—	—	0,399	0,483	0,118	0,816	0,184	10,48
SO^4Na^2, 10 H^2O + Darapskite.										
,5	7,32	21,7	—	—	0 451	0,456	0,093	0,806	0,194	10,02
,9	5,27	19,4	—	—	0,519	0,416	0,065	0,832	0,168	9 69
a + SO^4Na^2, 10 H^2O + Glasérite.										
,9	7,33	22,3	—	—	0,402	0,500	0,098	0,792	0,208	10,49
,6	5,35	22,9	—	—	0,301	0,620	0,079	0,762	0,238	11,63
,1	4,33	23,2	—	—	0,263	0,671	0,066	0,751	0,249	12,08
K + ClNa + SO^4Na^2, 10 H^2O.										
,9	4,2	18,2	—	—	0,557	0,394	0,049	0,846	0,154	9,50
,7	2,92	16,3	—	—	0,544	0,420	0,036	0,857	0,143	9,85
a + ClK + SO^4Na^2, 10 H^2O.										
,0	3,16	—	16,8	—	0,231	0,718	0,050	0,746	0,254	12,55
+ SO^4Na^2, 10 H^2O + Glasérite.										
,3	3,28	—	18,7	—	0,207	0,734	0,058	0,683	0,317	14,04

Température	Compositions pour 100 g. de solution							Poids spécifique	—
	NO^3Na	ClNa	SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2	H^2O		N
									Compositions des solutions sat
									Solution saturée de NO^3Na +
* 55°	32,4	5,55	1,25	30,9	—	—	29,9	1.615	108
									Solution saturée de NO^3K +
* 38°	22,0	10,4	2,35	24,0	—	—	41,1	1.496	53
									Solution saturée de ClNa + SO^4N
* 11°6	9,4	17,4	5,8	9,8	—	—	57,6	1.355	1
									Solution saturée de NO^3K + Cl
* 8°7	12,0	16,4	4,4	12,2	—	—	55,0	1.380	2
									Solution saturée de NO^3Na + NO
* 3°4	21,2	14,1	2,3	9,7	—	—	52,7	1.404	4
									Solution saturée de NO^3K + ClNa +
* 1°3	10,9	14,4	2,3	—	10,8	—	61,6	1.313	7
									Compositions des solutions saturées de
o_4 68°5	47,0	7,72	1,62	—	—	—	43,7	1 454	16
p_4 60°	38,4	—	1,31	32,6	—	—	27,6	1.647	13
q_4 44°	33,2	—	3,1	27,3	—	—	36,4	1.549	9
r_4 21°8	23,0	—	12,4	11,2	—	—	53,4	1 409	43
s_4 16°0	12,8	17,8	6,53	—	—	—	62,9	1.307	20
t_4 16°3	—	19,3	8,08	—	4,70	—	67,9	1.268	—
u_4 17°6	27,1	—	8,3	15,2	—	—	49,3	1.441	55
v_4 10°0	37,5	—	3,2	12,8	—	—	46,5	1 466	80
w_4 7°2	24,6	15,0	2,49	—	—	—	57,9	1.354	42
x_4 (1) 4°4	—	20,6	2,92	—	8,15	—	68,4	1.252	—

(1) Nous avons déterminé la densité ; la composition est celle indiqué

Compositions pour 100 g. d'eau					Composition en mol., pour 1 mol. g. de sels					
ClNa	SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2	$(NO^3)^2$	Cl^2	SO^4	Na^2	K^2	H^2O
e cinq phases solides.										
- ClNa + SO^4Na^2 + Darapskite.										
18,6	4,2	10,3	—	—	0,860	0,118	0,022	0,618	0,382	4,16
- SO^4Na^2 + Darapskite + Glasérite.										
25,3	5,73	58,5	—	-	0,702	0,251	0,047	0,664	0,336	6,46
O^4Na^2, 10 H^2O + Darapskite + Glasérite.										
30,2	10,1	17,0	—	—	0,355	0,506	0,139	0,735	0,165	10,89
O^4Na^2, 10 H^2O + Darapskite + Glasérite.										
29,8	8,0	22,2	—	—	0,434	0,465	0,101	0,800	0,200	10,10
lNa + SO^4Na^2, 10 H^2O + Darapskite.										
26,8	4,4	18,4	—	—	0,558	0,390	0,052	0,845	0,155	9,45
- SO^4Na^2, 10 H^2O + Glasérite.										
23,3	3,75	—	17,5	—	0,232	0,709	0,059	0,737	0,263	12,41
hases solides dans les systèmes quaternaires.										
18,2	4,00	—	—	—	0,781	0,187	0,032	1	—	6,81
—	4,75	118	—	—	0,977	—	0,023	0,593	0,407	3,87
—	8,5	75,0	—	—	0,938	—	0,062	0,617	0,383	5,74
—	23,2	21,0	—	—	0,686	—	0,314	0,801	0,199	10,66
28,5	10,70	—	—	—	0,275	0,557	0,168	1	—	12,73
28,4	11,9	—	6,91	—	—	0,775	0,225	0,876	0,124	14,89
—	16,8	30,8	—	—	0,801	—	0,199	0,743	0,257	9,34
—	6,9	27,5	—	—	0,927	—	0,073	0,793	0,207	8,42
26,0	4,70	—	—	—	0,495	0,440	0,065	1	—	10,98
30,1	4,27	—	11,9	—	—	0,918	0,082	0,782	0,217	15,11

EERHOFFER ET SAUNDERS.

part d'arbitraire ; et enfin en radicaux g. de $(NO^3)^2$, Cl^2, SO^4, Na^2, K^2, H^2O pour une mol.-g. de sels.

Les solutions d'une même série, c'est-à-dire saturées des mêmes phases solides, sont groupées. On rencontre successivement dans le tableau quatorze séries notées de a_4 à n_4 ; on ne trouve pas les dix autres séries. Celles-ci, les dix dernières du tableau A, aboutissent d'une part à un point de cinq sels et d'autre part à un point de quatre sels appartenant à un système quaternaire. Les compositions correspondant à ces points sont données à la fin du tableau B. Les interpolations concernant ces séries ont été faites en supposant que la composition des solutions, rapportée à une mol.-g. de sels, varie linéairement avec la température ; il y a lieu de remarquer que sept séries sur dix ont un domaine de température inférieur à 7°.

Pour dessiner des domaines isothermes, comme nous l'avons fait pour NO^3Na, ClNa et NO^3K, on a besoin des compositions correspondant aux points de deux sels (systèmes ternaires) et aux points de trois sels (systèmes quaternaires). On trouvera, sauf pour le système quaternaire :

$$H^2O - Cl - SO^4 - Na - K,$$

toutes les données nécessaires pour faire les calculs dans des précédentes publications du laboratoire :

$H^2O - NO^3 - Cl - SO^4 - Na$	Chrétien (2)
$H^2O - NO^3 - Cl - SO^4 - K$	Cornec et Hering (3)
$H^2O - NO^3 - Cl - Na - K$	Cornec et Krombach (1)
$H^2O - NO^3 - SO^4 - Na - K$ de 90° à 50°	Cornec et Krombach (1).

Le système quaternaire $H^2O - Cl - SO_4 - Na - K$ a été étudié par Meyerhoffer et Saunders (4), par d'Ans (5) et par Blasdale (6). Nous nous sommes basés en général sur les mesures de Blasdale faites à 0°, 25°, 50°, 75° et 100°. Nous avons retrouvé pour les deux points de quatre sels les températures indiquées par Meyerhoffer et Saunders, 16°3 et 4°4.

(Nous avons analysé la solution à 16°3; les résultats s'écartent un peu de ceux de Meyerhoffer).

Obtention des solutions de quatre sels. — Nous avons, en général, obtenu les solutions du système quinaire, saturées de quatre sels à température constante, d'une manière analogue à celle que nous avons employée au cours des études précédentes pour obtenir dans des systèmes quaternaires les solutions saturées de trois sels.

On part d'une solution de trois sels, de l'un des systèmes quaternaires, en équilibre avec un excès des trois sels; on ajoute par petites portions le quatrième sel et éventuellement les premiers. En opérant avec une lenteur suffisante, on passe par une série d'états d'équilibre; le point figuratif de la solution décrit la ligne des trois sels, on suit son déplacement par mesure de la densité; celle-ci cesse de varier lorsque l'on atteint le point de quatre sels. Dans certains cas, on prend comme point de départ une solution de quatre sels de composition connue, additionnée de trois sels à saturation. La méthode est relativement simple lorsque l'on a exactement prévu les sels qui interviennent au point de quatre sels. Il est toujours prudent, pour éviter une confusion sur la nature des phases solides, de s'attacher à atteindre chaque point de quatre sels par deux chemins différents.

D'autre part, lorsque l'on a atteint un point de quatre sels à une température déterminée, il y a lieu de rechercher un point de la même série à une température aussi éloignée que possible de la première. Ayant deux points, une interpolation linéaire en fonction de la température donne, pour une température intermédiaire, une composition qui peut s'écarter notablement de la composition vraie, mais qui suffit en général pour calculer la composition d'un mélange, de sels et d'eau, à mettre en œuvre. On obtient souvent du premier coup la solution désirée; comme toujours on fait des additions de sels à la température de l'expérience et l'on s'assure de l'invariabilité de la densité (et éventuellement de la teneur

en chlore) avant de faire les prélèvements pour analyse.

Nous avons déjà dit que nous n'avions pas déterminé de points de quatre sels appartenant aux séries, généralement courtes dans l'échelle des températures, qui, partant d'un point de quatre sels de la surface du prisme, aboutissent à un point de cinq sels. Les solutions renferment alors un radical qui ne figure pas dans les phases solides saturantes; c'est dans ce cas que la détermination directe des points présente des difficultés parfois insurmontables (Voir Cornec et Krombach (8)).

Nous avons fait, surtout au début de notre travail et sous des formes variées, d'assez nombreuses analyses thermiques. Théoriquement on doit, en prenant des mélanges d'eau et de sels en proportions convenables, observer des paliers dans les courbes de refroidissement aux températures des points de cinq sels. Pratiquement nous n'avons obtenu ainsi que peu d'indications nettes. Nous avons reconnu, malgré la très grande lenteur du phénomène, l'existence d'un point de cinq sels entre 13° et 11° (point à 11°6). — Exceptionnellement l'équilibre s'obtient assez facilement pour le point à 3°4; en mélangeant les cinq sels : NO^3Na, NO^3K, ClNa, darapskite, sel de Glauber avec quelques gouttes de solution et en remuant la pâte obtenue dans un vase Dewar, la température est descendue lentement à 3°5; en opérant de la même manière mais avec des produits préalablement refroidis, la température extérieure étant inférieure à 0°, on a vu la température s'élever puis se maintenir longtemps à 3°3.

Congruence et non-congruence. — Une solution saturée de quatre sels est congruente ou non congruente, suivant que sa composition peut être ou non exprimée à l'aide de l'eau et des quatre sels dont elle est saturée.

Le calcul montre que sur les 24 séries de solutions saturées de quatre sels, seules les séries a_4, e_4, l_4, m_4, k_4, renferment des solutions congruentes.

Pour toute température supérieure à 2°5, on a une seule

solution congruente. A 90°, cette solution appartient à la série a_4 et il en est de même jusqu'à 55°; de 55° à 3°4, c'est une solution e_4 et de 3°4 à 2°5 une solution l_4.

A partir de 2°5, les solutions de la série k_4 qui étaient d'abord non congruentes (8°7 à 2°5) deviennent congruentes et il y a dès lors dans le système quinaire deux solutions de quatre sels à être congruentes : de 2°5 à 1°3 une solution l_4 et une solution k_4; de 1°3 à $<$ 0° une solution l_4 et une solution m_4.

Les points représentant les deux solutions congruentes à une même température sont réunis par une ligne de trois sels : NO^3K + ClNa + sel de Glauber; cette ligne perce le plan NO^3K, ClNa, SO^4Na^2 en un point qui représente une solution congruente de trois sels dans le système quaternaire formé par l'eau et ces trois sels.

La connaissance des points congruents est importante pour l'étude de l'évaporation isothermique; lorsque l'on enlève les sels à mesure qu'ils se déposent, seuls les points congruents sont des points de fin de cristallisation.

Nature des points de cinq sels. — Nous avons fait remarquer à propos du diagramme des densités (figure 46) qu'en chaque point de cinq sels aboutissent quatre lignes de quatre sels. En regardant attentivement le diagramme, on voit que les points de cinq sels sont de deux sortes : pour les uns quatre lignes se dirigent vers les hautes températures et une seule vers les basses températures (points à 11°6 et à 3°4); pour les autres, trois lignes partent vers les températures croissantes et deux vers les températures décroissantes (points à 55°, 38°, 8°7 et 1°3).

Dans le premier cas, le phénomène est simple. A une température un peu supérieure au point de cinq sels, le domaine de la phase I est un petit tétraèdre situé à l'intérieur du prisme de référence; il est en contact suivant chacune de ses faces triangulaires avec l'un des quatre domaines II, III, IV, V. Par abaissement de température le tétraèdre diminue de

grandeur puis disparaît; les domaines II, III, IV, V sont dès lors en contact et restent en contact au-dessous de la température du point de cinq sels.

Dans ce premier cas, le point de cinq sels est un point de disparition; il y a disparition du domaine I, disparition de la face triangulaire notée I sur le domaine de la phase II, de même disparition des faces notées I sur les domaines des phases III, IV et V.

Dans le second cas, le phénomène est plus compliqué. Pour une température un peu supérieure au point de cinq sels, le domaine de la phase I et celui de la phase II sont en contact

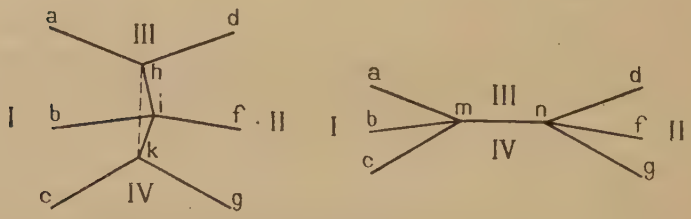

Fig. 47.

suivant une facette triangulaire *hik*, comme le montre la perspective schématique à gauche sur la figure 47. Les domaines III, IV, V, supposés transparents, entourent la partie figurée des domaines I et II, III en haut, IV en bas, V en arrière.

Par abaissement de température, les domaines I et II s'éloignent l'un de l'autre; ils se séparent à la température du point de cinq sels et à une température un peu inférieure on a la disposition représentée schématiquement à droite de la figure 47. Les domaines I et II ne sont plus en contact, les domaines III, IV, V sont en contact suivant la ligne de trois sels *mn*, les trois solutions de quatre sels *h*, *i*, *k* sont remplacées par les deux solutions de quatre sels *m* et *n*.

On voit immédiatement, en comparant les deux schémas, que le point de cinq sels est un point de disparition (dispari-

TABLEAU D. — *Points de cinq sels.*

	Par abaissement de température séparation de	Les trois autres sels étant	Nature des points sur les différents domaines								
			NO^3Na	NO^3K	ClNa	ClK	SO^4Na^2	$SO^4Na^2, 10H^2O$	SO^4K^2	Darapskite	Glaserite
35°	NO^3Na-SO^4Na^2	NO^3K, ClNa, Darapskite	D	I	I		D			I	
38°	NO^3K-SO^4Na^2	ClNa, Darapskite, Glaserite		D	I		D			I	I
8°7	Darapskite-Glaserite	ClNa, NO^3K, SO^4Na^2, $10H^2O$		I	I			I		D	D
1°3	ClNa-Glaserite	ClK, NO^3K, SO^4Na^2, $10H^2O$		I	D	I		I			D
	Par abaissement de température disparition de	Les quatre autres sels étant									
11°6	SO^4Na^2	ClNa, SO^4Na^2, $10H^2O$, Darapskite, Glaserite			D		D	D		D	D
3°4	Darapskite	ClNa, NO^3K, NO^3Na, SO^4Na^2, $10H^2O$	D	D	D			D		D	

I = point d'inversion ; D = point de disparition.

tion de la facette *hik*) sur la surface du domaine I et sur la surface du domaine II.

Considérons maintenant le domaine III. Sur le schéma de gauche il montre quatre faces dont deux sont en contact (*ahib* et *dhif*) et deux autres séparées (*bif* et *ahd*); ces faces qui correspondent respectivement aux solutions saturées de III + I, III + II, III + IV, III + V, sont les faces I, II, IV, V du domaine III. Sur le schéma de droite, les faces *amb* et *dnf* ou faces I et II du domaine III sont séparées, au contraire les faces *bmnf* et *amnd*, qui sont les faces IV et V du domaine III, sont en contact. Le point de cinq sels est donc un point d'inversion sur la surface du domaine III. On verrait, de la même manière, que c'est aussi un point d'inversion sur le domaine IV et sur le domaine V.

Au total, lorsqu'un point de cinq sels est un point de séparation de deux domaines, c'est un point de disparition sur la surface de ces deux domaines et un point d'inversion sur les domaines des trois autres sels.

Le tableau D donne toutes les indications utiles sur les six points de cinq sels qui existent entre 90° et 0°, dans le système quinaire que nous avons étudié. On remarquera que l'on rencontre tous ces points lorsque l'on étudie, comme nous l'avons fait, le domaine du chlorure de sodium; on ne rencontre, au contraire, aucun point de cinq sels sur le domaine du sulfate de potassium.

A côté des deux types de points de cinq sels que nous avons rencontrés, on peut en imaginer deux autres.

Troisième type. — Du point de cinq sels partent quatre lignes de quatre sels vers les basses températures et une seule vers les hautes températures. Dans ce cas, on a apparition, au refroidissement, d'une nouvelle phase solide *à l'intérieur* du prisme. Le phénomène se traduit par des points d'apparition de facettes triangulaires sur les divers domaines.

Ce troisième type est l'inverse du premier (disparition par refroidissement).

Quatrième type. — Du point de cinq sels partent trois lignes de quatre sels vers les basses températures et deux lignes vers les hautes températures. Dans ce cas, on a contact de deux domaines par refroidissement. Le phénomène se traduit par des points d'inversion sur trois domaines et par des points d'apparition de facettes triangulaires sur les deux autres. Ce quatrième type est l'inverse du second (séparation par refroidissement).

Le domaine du chlorure de sodium dans le système quinaire $H^2O - Cl - SO^4 - Na - K - Mg$ a été étudié par Van't Hoff et ses collaborateurs (9). Il y a sur ce domaine des points d'apparition de facettes triangulaires par abaissement de température. Ces points de cinq sels appartiennent donc, soit au troisième type, soit au quatrième.

Par exemple, au-dessus de 26°, il y a contact sur le domaine chlorure de sodium, des trois faces : léonite, glasérite et astracanite et à partir de 26° ce sommet est remplacé par une facette schönite (1). Du point de cinq sels à 26° partent donc quatre lignes de quatre sels appartenant au domaine chlorure de sodium : trois vers les basses températures, une vers les hautes températures. Suivant la cinquième ligne de quatre sels, les phases saturantes sont :

Schönite, léonite, glasérite, astracanite.

Comme on connaît dans le système quaternaire : $H^2O - SO^4 - Na - K - Mg$ une solution saturée de ces quatre phases à environ 42° (10), la cinquième ligne de quatre sels se dirige donc vers les hautes températures en partant du

(1) Léonite = $SO^4Mg, SO^4K^2, 4H^2O$
Schönite = $SO^4Mg, SO^4K^2, 6H^2O$
Astracanite = $SO^4Mg, SO^4Na^2, 4H^2O$
Glasérite = $SO^4Na^2, 3SO^4K^2$
Kaïnite = $SO^4Mg, ClK, 3H^2O$.

point de cinq sels. Au total, on a trois lignes vers les basses températures, deux vers les hautes températures ; le point à 26° est donc du quatrième type.

On voit d'une manière analogue que l'apparition sur le domaine du chlorure de sodium de la léonite à 61°5 et de la kaïnite à 83° correspondent aussi à des points du quatrième type.

Dans le système quinaire H^2O — Cl — SO^4 — Na — K — Mg, il y a *par refroidissement* contact à 83° entre les domaines du chlorure de sodium et de la kaïnite, à 61°5 contact du chlorure de sodium et de la léonite, à 26° contact du chlorure de sodium et de la schönite.

Quant au troisième type, nous n'en connaissons pas d'exemple.

Remarque sur la nature des points de quatre sels dans les systèmes quaternaires

En chaque point de quatre sels aboutissent quatre lignes de trois sels. Ces lignes peuvent offrir trois dispositions différentes :

Premier type. — Trois des lignes issues du point se dirigent vers les hautes températures et la quatrième vers les basses températures. Il y a dans ce cas *disparition* d'une phase solide par abaissement de température.

Sur la surface du prisme on a, entre 90° et 0°, cinq points de ce type. Le sulfate de sodium anhydre disparaît à 17°6 dans le quaternaire H^2O — NO^3 — SO^4 — Na — K, à 16°3 dans H^2O — SO^4 — Cl — Na — K et à 16° dans H^2O — NO^3 — Cl — SO^4 — Na. La darapskite disparaît à 10° dans le système H^2O — NO^3 — SO^4 — Na — K et à 7°2 dans le système H^2O — NO^3 — Cl — SO^4 — Na.

Deuxième type. — Des quatre lignes deux se dirigent vers les hautes températures et les deux autres vers les basses températures ; le point est alors un point d'*inversion.*

Il y a sur la surface du prisme, entre 90° et 0°, cinq points de cette nature. Un, à 68°5, dans $H^2O - NO^3 - Cl - SO^4 - Na$; trois, à 60°, 44° et 21°8, dans $H^2O - NO^3 - SO^4 - Na - K$; un, à 4°4, dans $H^2O - SO^4 - Cl - Na - K$.

Troisième type. — Ce type est l'inverse du premier ; trois lignes issues du point de quatre sels se dirigent vers les basses températures et la quatrième vers les hautes températures. Il y a dans ce cas *apparition* d'une nouvelle phase solide par abaissement de température.

Nous n'avons pas observé ce cas. Le sel de Glauber et la darapskite apparaissent bien par abaissement de température, mais le point d'apparition du sel de Glauber (32°4) est un point de deux sels dans le système binaire $H^2O - SO^4Na^2$ et le point d'apparition de la darapskite (74°) est un point de trois sels dans le système ternaire $H^2O - SO^4Na^2 - NO^3Na$.

Un exemple du troisième type se rencontre dans le système quaternaire $H^2O - Cl - SO^4 - Mg - K$, étudié par Meyerhoffer (11) ; par abaissement de température il y a apparition à 85° (point de quatre sels) du sel tétragène $SO^4Mg, ClK, 3H^2O$ bien connu sous le nom de kaïnite.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

I

Dans la première partie de notre travail nous avons étudié les équilibres entre l'eau, les nitrates et les sulfates de sodium et de potassium dans tout l'intervalle de température compris entre 50° et — 2°. Dans ce système *quaternaire* il intervient comme phases solides outre les quatre sels simples anhydres, $NO^3Na - NO^3K - SO^4Na^2 - SO^4K^2$, le sel de Glauber $SO^4Na^2.10H^2O$, et deux sels doubles, la glasérite $SO^4Na^2, 3SO^4K^2$, et la darapskite SO^4Na^2, NO^3Na, H^2O.

Il suffit, pour donner une idée de la variété des phénomènes observés, d'indiquer qu'il existe, entre 50° et — 2°,

14 séries de solutions saturées de trois sels et 5 solutions saturées de quatre sels.

Les équilibres à 25° avaient été étudiés en 1926 par A. Hamid ; nos résultats sont, même du point de vue qualitatif, en contradiction avec ceux de cet auteur ; en particulier nous n'avons pas retrouvé le sel triple qu'il fait intervenir, mais qu'il n'a pu isoler.

II

La seconde partie est consacrée à l'étude du système *quinaire* formé par l'eau, les nitrates, les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium depuis la température de 90° jusqu'à 0°. Ce système, dont la connaissance intéresse spécialement l'industrie du nitrate de sodium du Chili et l'industrie du nitrate de potassium de l'Inde, est le premier système d'ordre cinq dont on ait fait une étude complète ; rappelons que Van't Hoff, dans son étude classique sur le système : eau-chlorure-sulfate-sodium-potassium-magnésium, s'est limité à un seul domaine, toutes ses solutions étaient saturées de chlorure de sodium.

Les cinq systèmes quaternaires, compris dans notre système quinaire, étant connus par les études antérieures, le travail expérimental a consisté surtout dans la recherche, à diverses températures, des solutions saturées de quatre phases solides. Les mesures de densités des solutions ont été systématiquement utilisées dans ce but ; en principe on part d'une solution saturée de trois sels en équilibre avec des excès notables de ces trois sels, on ajoute par petites portions un sel convenablement choisi, la densité varie d'abord, lorsqu'elle reste constante, on a atteint une solution saturée de quatre phases solides.

Il n'intervient pas de phases solides autres que celles qui figurent dans les systèmes d'ordre moins élevé :

NO^3Na — NO^3K — $ClNa$ — ClK — SO^4K^2 — SO^4Na^2
— $SO^4Na^2.10H^2O$ — glasérite — darapskite ;

il existe, dans l'intervalle de température étudié, 24 séries de solutions saturées de quatre sels et 6 solutions saturées de cinq sels (55°, 38°, 11°6, 8°7, 3°4, 1°3). Les points à 11°6 et à 3°4 sont les limites inférieures des domaines du sulfate de sodium anhydre et de la darapskite ; les quatre autres sont des points de séparation de deux domaines par abaissement de température.

L'examen des figures où nous avons représenté les divers aspects que peuvent prendre les domaines du nitrate de sodium, du chlorure de sodium et du nitrate de potassium lorsque la température varie depuis 90° jusqu'à 0°, permet d'avoir une idée claire des phénomènes d'équilibre dans le système quinaire.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. E. Cornec et H. Krombach. — *Annales de Chimie*, t. XII, 1929, pp. 203 à 295.
2. A. Chrétien. — *Annales de Chimie*, t. XII, 1929, p. 9.
3. E. Cornec et H. Hering. — *Revista Caliche*, t. VII, 1925-1926, p. 299 et t. VIII, 1926 1927, p. 51. H. Hering. — *Thèse Université de Strasbourg*, 1926.
4. W. Meyerhoffer et A. Saunders. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXVIII, 1899, p. 453.
5. J. D'Ans. — *Kali*, t. IX, 1915, p. 163.
6. W. Blasdale. — *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, t. X, 1918, p. 346.
7. M. A. Hamid. — *Journal of the Chemical Society*, t. CXXIX, 1926, p. 199
8. E. Cornec et H. Krombach. — *Loc. cit.*, pp. 262-263.
9. J. H van't Hoff. — *Die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen*, Leipzig, 1912.
10. J. D'Ans. — *Kali*, t. IX, 1915, p. 217.
11. W. Meyerhoffer. — *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, t. XXXIV, 1903, p. 145.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Le système ternaire : Eau, Nitrate de sodium, Iodate de sodium.

VU ET APPROUVÉ :
Strasbourg, le 21 Juin 1930.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. ROTHÉ.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Strasbourg, le 23 Juin 1930
Le Recteur Président du Conseil de l'Université,
CHR. PFISTER.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD